

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-268508

(43)Date of publication of application : 09.10.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

C08F 8/00

C08F 12/08

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 10-023939

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.1998

(72)Inventor : SHIMADA JUNJI
WATANABE OSAMU
WATANABE SATOSHI
NAGURA SHIGEHIO
ISHIHARA TOSHINOBU

(30)Priority

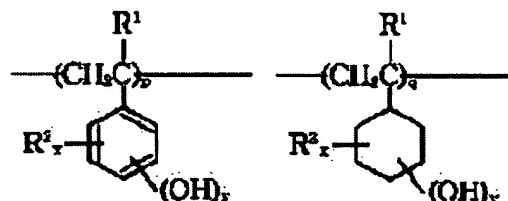
Priority number : 09 27218 Priority date : 27.01.1997 Priority country : JP

(54) PARTIALLY HYDROGENATED POLYMER COMPOUND AND CHEMICALLY SENSITIZED POSITIVE RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemically sensitized positive resist material high in sensitivity and resolution and good in exposure latitude and process aptitude by incorporating an acid-instable group cross-linked with a cross-linking group having a C-O-C group in the molecule and/or between the molecules.

SOLUTION: This partially hydrogenated polymer compound having repeating units each represented by the formula has a part of phenolic and/or alcoholic hydroxyl groups substituted for their H atoms by the acid-instable groups and a part of the remaining phenolic and/or alcoholic hydroxyl groups cross-linked by a cross-linking groups having a C-O-C group obtained by reaction with an alkenyl ether in the molecule and/or between the molecules, and as a result, the sum of the amount substituted by the acid-instable groups and the amount cross-linked becomes 0-80 mol% of the phenolic and/or alcoholic hydroxyl groups and the obtained partially hydrogenated polymer compound to be used has a weight average molecular weight of 1000-500,000. In the formula R1 is an H atom or a methyl group; and R2 is a 1-8 C cycloalkyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

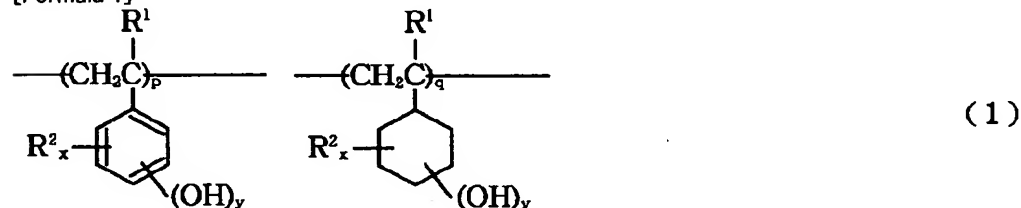
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The partial permutation of some hydrogen atoms of the phenolic hydroxyl group of a partial hydrogenation high molecular compound which has the repeat unit shown by the following general formula (1), and/or an alcoholic hydroxyl group is carried out by one sort or two sorts or more of acid instability radicals. And the bridge is constructed by the bridge formation radical which has a C-O-C radical between the intramolecular obtained by the reaction with some of remaining phenolic hydroxyl groups and/or alcoholic hydroxyl groups, an alkenyl ether compound, or a halogenation alkyl ether compound, and/or a molecule. The partial hydrogenation high molecular compound of the weight average molecular weight 1,000-500,000 which the total quantity of the above-mentioned acid instability radical and a bridge formation radical exceeded an average of zero-mol% of the whole hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group in a formula (1), and an alcoholic hydroxyl group, and was permuted at a rate not more than 80 mol %.

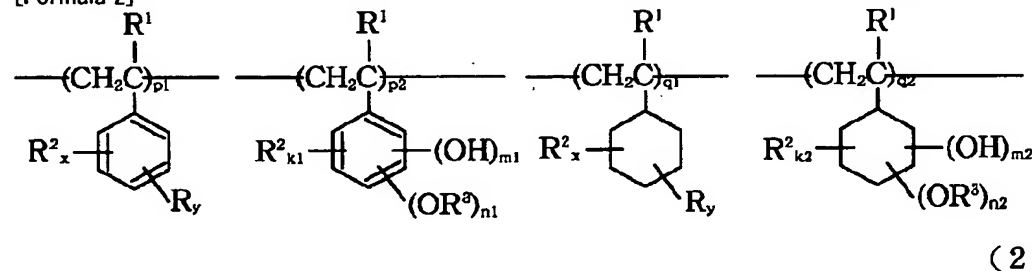
[Formula 1]



(R1 shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R2 shows the shape of a straight chain, the letter of branching, or annular alkyl group of carbon numbers 1-8.) 0 or a forward integer, and y are forward integers, and x is a number with which are satisfied of $x+y \leq 5$. p is a positive number, q is a positive number, and it is the number with which are satisfied of $0 < q/(p+q) \leq 0.5$ and $p+q=1$.

[Claim 2] By the reaction with some the phenolic hydroxyl groups and/or alcoholic hydroxyl groups which are shown by R of a partial hydrogenation high molecular compound which has the repeat unit shown by the following general formula (2), an alkenyl ether compound, or a halogenation alkyl ether compound The bridge is constructed by the bridge formation radical which has a C-O-C radical between the intramolecular obtained and/or a molecule. The partial hydrogenation high molecular compound of the weight average molecular weight 1,000-500,000 which the total quantity of an acid instability radical and a bridge formation radical exceeded an average of zero-mol% of the whole hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group in a formula (1), and an alcoholic hydroxyl group, and was permuted at a rate not more than 80 mol % according to claim 1.

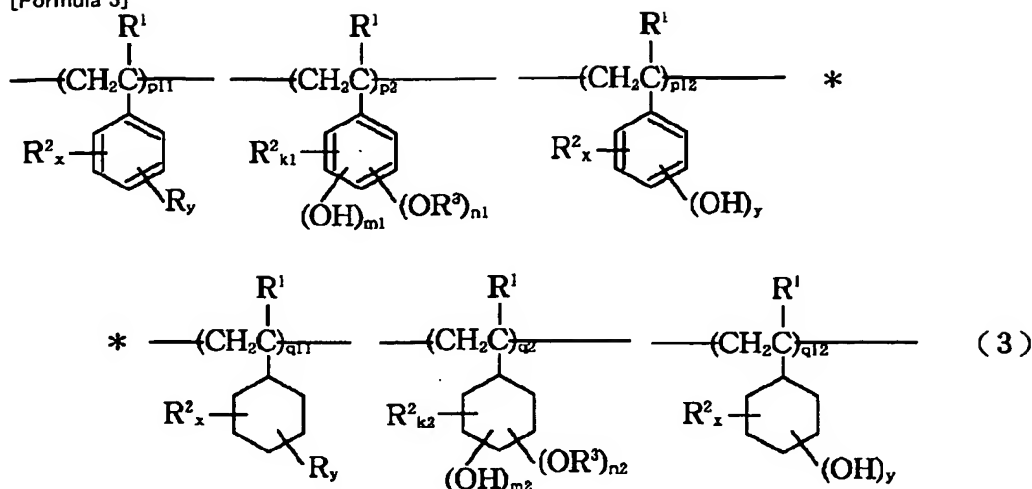
[Formula 2]



(R shows a hydroxyl group or OR3 among a formula, and at least one piece is a hydroxyl group.) As for a hydrogen atom or a methyl group, and R2, R1 shows an acid instability radical, as for the shape of a straight chain of carbon numbers 1-8, the letter of branching or an annular alkyl group, and R3. 0 or a forward integer, and y are forward integers, and x is a number with which are satisfied of $x+y \leq 5$. k1, m1, and n1 are 0 or a forward integer, and they are a number to satisfy $k1+m1+n1 \leq 5$. k2, m2, and n2 are 0 or a forward integer, and they are a number with which are satisfied of $k2+m2+n2 \leq 5$. However, in n1 and n2, 0 does not become simultaneously. For p1, as for 0 or a positive number, and q1, 0 or a positive number, and p2 are [0 or a positive number and q2] 0 or a positive number. $0 \leq p1/(p1+p2+q1+q2) \leq 0.8$, $0 \leq q1/(p1+p2+q1+q2) \leq 0.5$, and $p1+p2+q1+q2=1$. It is the number with which are satisfied of $0 \leq (p1+p2)/(p1+p2+q1+q2) \leq 1$, $0 \leq (q1+q2)/(p1+p2+q1+q2) \leq 0.5$, and $p1+p2+q1+q2=1$. However, in p1 and q1, 0 does not become simultaneously, and, in p2 and q2, 0 does not become simultaneously.

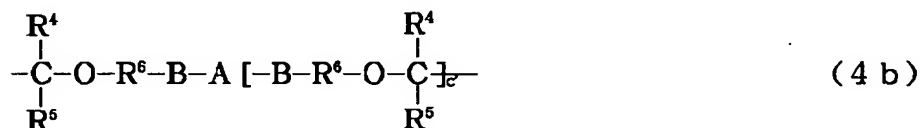
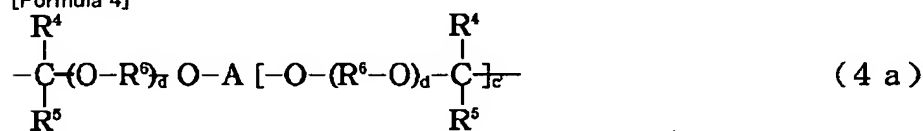
[Claim 3] By the bridge formation radical on which some hydrogen atoms of the phenolic hydroxyl group and/or alcoholic hydroxyl group which are shown by R of a high molecular compound which has the repeat unit shown by the following general formula (3) can be taken, and the oxygen atom has the following general formula (4a) or (4b) the C-O-C radical shown The bridge is constructed between intramolecular and/or a molecule and the total quantity of the above-mentioned acid instability radical and a bridge formation radical exceeds an average of zero-mol% of the whole hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group in a formula (1), and an alcoholic hydroxyl group. The partial hydrogenation high molecular compound of the weight average molecular weight 1,000-500,000 permuted at a rate not more than 80 mol % according to claim 2.

[Formula 3]



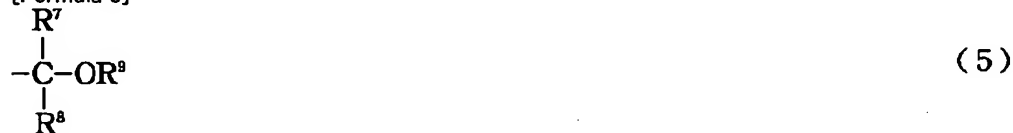
[(R shows a hydroxyl group or OR³ among a formula, and at least one piece is a hydroxyl group.) R¹ shows a hydrogen atom or a methyl group, R² shows the shape of a straight chain, the letter of branching, or annular alkyl group of carbon numbers 1-8, and the radical R³ is indicated to be by the following general formula (5), the radical shown by the following general formula (6), the 3rd class alkyl group of carbon numbers 4-20, and the carbon number of each alkyl group show the trialkylsilyl group of 1-6, or the oxo-alkyl group of carbon numbers 4-20. p₁₁, p₁₂, p₂, q₁₁, q₁₂, and q₂ are 0 or a positive number. 0 ≤ p₁₁/ ≤ 0.8, (p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂) 0 ≤ p₂/ ≤ 0.8, 0 ≤ q₁₁/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂) ≤ 0.5, 0 ≤ q₂/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂) ≤ 0.5, 0.5 ≤ (p₁₁+p₁₂+p₂)/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂) ≤ 1, (p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂) It is the number with which are satisfied of <1, 0 < (q₁₁+q₁₂+q₂)/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂) ≤ 0.5, and p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂=1. However, in p₁₁ and q₁₁, 0 does not become simultaneously. In p₂ and q₂, 0 does not become simultaneously. x, and y, k₁, m₁, n₁, k₂, m₂ and n₂ show the respectively same semantics as the above.

[Formula 4]



(R⁴ and R⁵ show the shape of a hydrogen atom or a straight chain of carbon numbers 1-8, the letter of branching, or an annular alkyl group among a formula.) Or R⁴ and R⁵ may form a ring, and in forming a ring, R⁴ and R⁵ show the alkylene group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-8, and the letter of branching. R⁶ is the alkylene group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching, and d is the integer of 0, or 1-10. A part of hydrogen atom which A may show the aliphatic series or the alicyclic-compounds radical, aromatic hydrocarbon radical, or heterocycle radical of carbon numbers 1-50 of c **, and these radicals may intervene the hetero atom, and is combined with the carbon atom may be permuted by the hydroxyl group, the carboxyl group, the acyl group, or the fluorine atom. B shows -CO-O-, -NHCO-O-, or -NHCONH-, 2-8, and c' of c are the integers of 1-7.

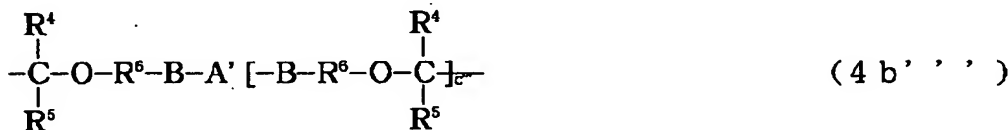
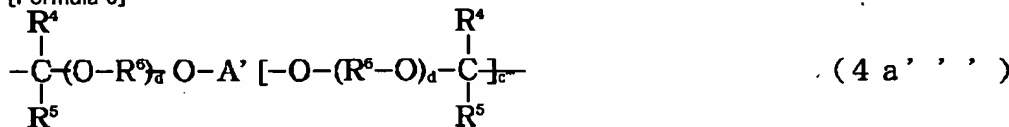
[Formula 5]



(R⁷ and R⁸ show the alkyl group of a hydrogen atom or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-8, and the letter of branching.) R⁹ shows the univalent hydrocarbon group which may have the hetero atom of carbon numbers 1-18, and when R⁷, R⁸, R⁷ and R⁹, or R⁸ and R⁹ may form the ring and it forms a ring, R⁷, R⁸, and R⁹ show the alkylene group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, and the letter of branching, respectively. R¹⁰ shows the 3rd class alkyl group of carbon numbers 1-12, and the radical the carbon number of each alkyl group is indicated to be by the trialkylsilyl group of 1-6, the oxo-alkyl group of carbon numbers 4-20, or the above-mentioned general formula (5). a is the integer of 0-6.]

[Claim 4] The bridge formation radical which has a general formula (4a) or (4b) the C-O-C radical shown is the following general formula (4a'') or (4b'') the partial hydrogenation high molecular compound according to claim 3 shown.

[Formula 6]

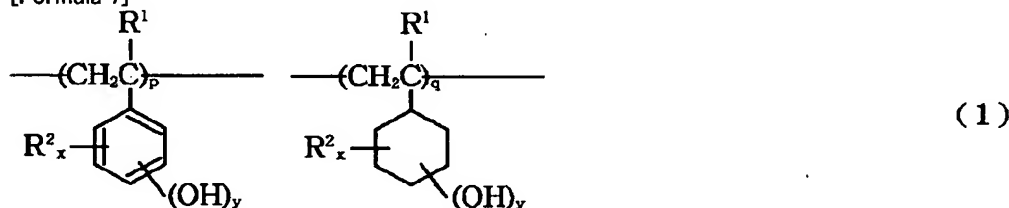


(R4 and R5 show the shape of a hydrogen atom or a straight chain of carbon numbers 1-8, the letter of branching, or an annular alkyl group among a formula.) Or R4 and R5 may form a ring, and in forming a ring, R4 and R5 show the alkylene group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-8, and the letter of branching. R6 is the alkylene group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching, and d is the integer of 0, or 1-5. A' — c'' — a part of hydrogen atom which the alkylene group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-20, of ** and the letter of branching, an alkyl Trier radical, an alkyltetrayl group, and the arylene radical of carbon numbers 6-30 may be shown, and these radicals may intervene the hetero atom, and is combined with the carbon atom may be permuted by the hydroxyl group, the carboxyl group, the acyl group, or the fluorine atom. B shows -CO-O-, -NHCO-O-, or -NHCONH-. 2-4, and c''' of c'' are the integers of 1-3.

[Claim 5] (A): Organic solvent (B): the chemistry magnification positive-resist ingredient which considers as base resin and is characterized by coming to contain a partial hydrogenation (high molecular compound C); acid generator according to claim 1, 2, 3, or 4.

[Claim 6] Furthermore (D) The hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group of a partial hydrogenation high molecular compound which has the repeat unit shown by the following general formula (1) as base resin different from (B) component, and/or an alcoholic hydroxyl group by one sort or two sorts or more of acid instability radicals The chemistry magnification positive-resist ingredient according to claim 5 characterized by blending the high molecular compound of the weight average molecular weight 3,000-300,000 which carried out the partial permutation as a whole at a rate not more than more than average 0 mol %80 mol %.

[Formula 7]



(R1 shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R2 shows the shape of a straight chain, the letter of branching, or annular alkyl group of carbon numbers 1-8.) 0 or a forward integer, and y are forward integers, and x is a number with which are satisfied of $x+y \leq 5$. p is a positive number, q is a positive number, and it is the number with which are satisfied of $0 < q/(p+q) \leq 0.5$ and $p+q=1$.

[Claim 7] Furthermore, (E): The chemistry magnification positive-resist ingredient according to claim 5 or 6 characterized by blending a dissolution control agent.

[Claim 8] Furthermore, (F): The chemistry magnification positive-resist ingredient according to claim 5, 6, or 7 characterized by blending a basic compound as an additive.

[Claim 9] Furthermore, (G): Claim 5 characterized by blending the aromatic compound which has the radical shown in intramolecular by $^{**}\text{C}-\text{COOH}$ as an additive thru/or the chemistry magnification positive-resist ingredient of 8 given in any 1 term.

[Claim 10] Furthermore, (H): Claim 5 characterized by blending an acetylene alcohol derivative thru/or the chemistry magnification positive-resist ingredient of 9 given in any 1 term.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-268508

(43)公開日 平成10年(1998)10月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00
12/08		12/08
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 89 頁)		

(21)出願番号 特願平10-23939

(22)出願日 平成10年(1998)1月21日

(31)優先権主張番号 特願平9-27218

(32)優先日 平9(1997)1月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 島田 順次

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 聡

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

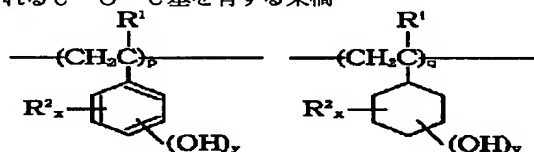
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 部分水素化高分子化合物及び化学増幅ポジ型レジスト材料

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 一般式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物の水酸基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、かつ残りの水酸基の一部とエーテル化合物との反応により得られるC-O-C基を有する架橋

基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)における水酸基の水素原子全体の平均0~80モル%置換された重量平均分子量1,000~500,000の部分水素化高分子化合物。



(1)

(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数、x+y≤5である。p、qは正数、0<q/(p+q)≤0.5、p+q=1で

ある。)

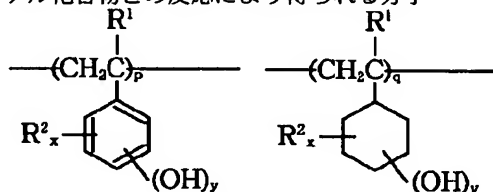
【効果】 本高分子化合物を使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性等、に優れている。

1

2

【特許請求の範囲】

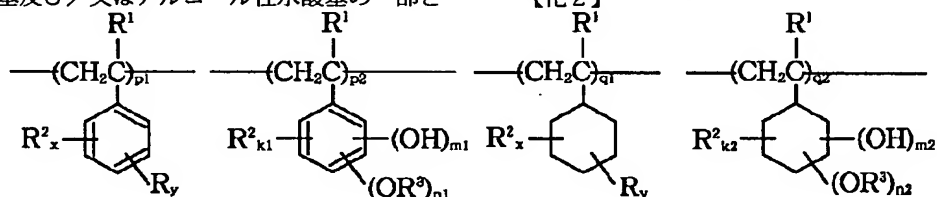
【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する部分水素化高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子



(1)

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示す。 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 p は正数、 q は正数であり、 $0 < q / (p+q) \leq 0.5$ 、 $p+q=1$ を満足する数である。)

【請求項2】 下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する部分水素化高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部と



(2)

(式中、 R は水酸基又は OR^3 を示し、少なくとも1個は水酸基である。 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、 R^3 は酸不安定基を示す。 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 k_1 、 m_1 、 n_1 は0又は正の整数であり、 $k_1+m_1+n_1 \leq 5$ を満足する数である。 k_2 、 m_2 、 n_2 は0又は正の整数であり、 $k_2+m_2+n_2 \leq 5$ を満足する数である。但し、 n_1 と n_2 は同時に0とはならない。 p_1 は0又は正数、 p_2 は0又は正数、 q_1 は0又は正数、 q_2 は0又は正数であり、 $0 \leq p_1 / (p_1+p_2+q_1+q_2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_1 / (p_1+p_2+q_1+q_2) \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq (p_1+p_2) / (p_1+p_2+q_1+q_2) < 1$ 、 $0 < (q_1+q_2) / (p_1+p_2+q_1+q_2) \leq 0.5$ 、 $p_1+p_2+q_1+q_2=1$ を

内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え、80モル%以下の割合で置換された重量平均分子量1,000～500,000の部分水素化高分子化合物。

【化1】

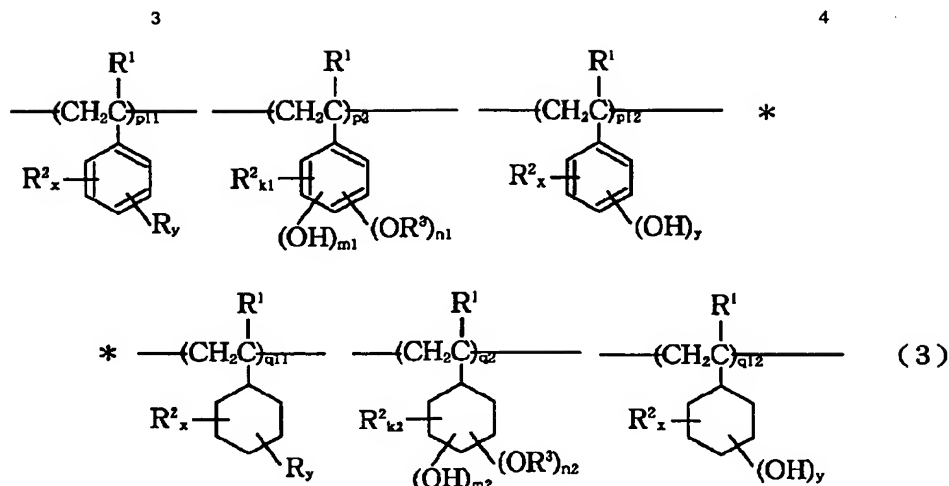
アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されており、酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え、80モル%以下の割合で置換された重量平均分子量1,000～500,000の請求項1記載の部分水素化高分子化合物。

【化2】

満足する数である。但し、 p_1 と q_1 は同時に0とはならず、 p_2 と q_2 は同時に0とはならない。)

【請求項3】 下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部の水素原子がとれてその酸素原子が下記一般式(4a)又は(4b)で示されるC—O—C基を有する架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え、80モル%以下の割合で置換された重量平均分子量1,000～500,000の請求項2記載の部分水素化高分子化合物。

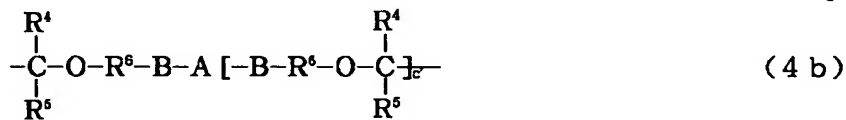
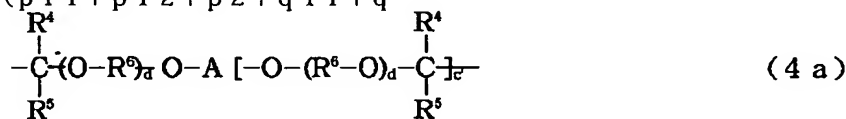
【化3】



[(式中、Rは水酸基又はOR³を示し、少なくとも1個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示し、R³は下記一般式(5)で示される基、下記一般式(6)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基を示す。p₁₁、p₁₂、p₂、q₁₁、q₁₂、q₂は0又は正数であり、0 ≤ p₁₁ / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) ≤ 0.8、0 ≤ p₂ / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) ≤ 0.8、0 ≤ q₁₁ / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) ≤ 0.5、0 ≤ q₂ / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) ≤ 0.5、0.5 ≤ (p₁₁ + p₁₂ + p₂) / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) < 1、0 < (q₁₁ + q₁₂ + q₂) / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) ≤ 0.5、p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂ = 1を満足する数である。但し、p₁₁とq₁₁は同時に0とはならない。p₂とq₂は同時に0とはならない。x、y、k₁、m₁、n₁、k₂、m₂、n₂はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

12 + q₂) ≤ 0.5、0 ≤ q₂ / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) ≤ 0.5、0.5 ≤ (p₁₁ + p₁₂ + p₂) / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) < 1、0 < (q₁₁ + q₁₂ + q₂) / (p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂) ≤ 0.5、p₁₁ + p₁₂ + p₂ + q₁₁ + q₁₂ + q₂ = 1を満足する数である。但し、p₁₁とq₁₁は同時に0とはならない。p₂とq₂は同時に0とはならない。x、y、k₁、m₁、n₁、k₂、m₂、n₂はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【化4】



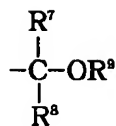
(式中、R⁴、R⁵は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁴とR⁵とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴、R⁵は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁶は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1～10の整数である。Aは、c価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、

これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2～8、c'は1～7の整数である。)

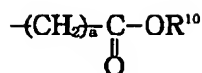
【化5】

5

6



(5)



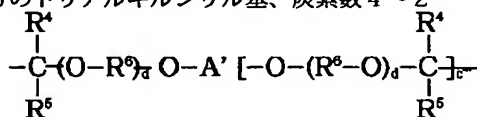
(6)

(R^7 、 R^8 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、 R^9 は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、 R^7 と R^8 、 R^7 と R^9 又は R^8 と R^9 とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{10} は炭素数1～12の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～2

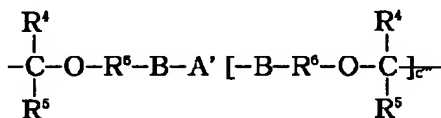
0のオキソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示す。 a は0～6の整数である。)

【請求項4】 一般式(4a)又は(4b)で示されるC—O—C基を有する架橋基が、下記一般式(4a'')又は(4b'')で示される請求項3記載の部分水素化高分子化合物。

【化6】



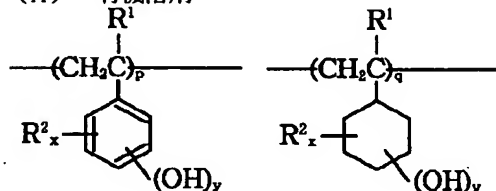
(4 a' ' ')



(4 b' ' ')

(式中、 R^4 、 R^5 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^4 と R^5 とは環を形成していてもよく、環を形成する場合には R^4 、 R^5 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^6 は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～5の整数である。 A' は、 c' 価の炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHC ONH}-$ を示す。 c' は2～4、 c' は1～3の整数である。)

【請求項5】 (A)：有機溶剤



(1)

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示す。

x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 p は正数、 q は正数であり、 $0 <$

$q/(p+q) \leq 0.5$ 、 $p+q=1$ を満足する数である。))

【請求項7】 更に、(E)：溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項5又は6記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項8】 更に、(F)：添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項5、6又は7記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項9】 更に、(G)：添加剤として分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする請求項5乃至8のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項10】 更に、(H)：アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする請求項5乃至9のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部が分子内及び／又は分子間で $C-O-C$ 基を有する架橋基により架橋されていることを特徴とし、ベース樹脂としてレジスト材料に配合すると、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に向上し、高感度で高解像性を有し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポジ型レジスト材料を与える部分水素化高分子化合物及びこの高分子化合物を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.5\mu m$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】 近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料（特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報等記載）は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】 このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、ベースポリマー、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解制御剤からなる三成分系が知られている。

【0005】 例えば、特開昭62-115440号公報には、ポリ-4-tert-ブトキシスチレンと酸発生

剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報には分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0006】 更に、特開平6-100488号公報には、ポリ[3,4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,4-ビス(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]等のポリヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0007】 しかしながら、これらレジスト材料のベース樹脂は、酸不安定基を側鎖に有するものであり、酸不安定基がtert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、そのレジスト材料のパターン形状がT-トップ形状になり易い。一方、エトキシエチル基等のようなアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、空気中の塩基性化合物の影響は少ないが、露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るという欠点を有したり、側鎖に嵩高い基を有しているため、耐熱性が下がったり、感度及び解像度が満足できるものではない。

【0008】 また、ベース樹脂にポリビニルフェノール系樹脂が広く用いられているがレジスト膜の遠紫外光に対する透明性が必ずしも十分でなく、レジスト膜と基板との界面領域まで遠紫外光を透過させることができず、その結果膜厚方向での現像液に対する溶解性が不均一となるため、レジストパターン形状が悪いといった問題を有しており、未だ実用化に至っていないのが現状であり、このためこれら問題の改善が望まれる。

【0009】 この問題に対してより透過率を向上させることを目的とした水素化ポリビニルフェノール誘導体をベース樹脂として用いる方法が知られている（例えば、特開平5-127386号公報、特開平8-253533号公報等）。この改良によりパターン形状についてはある程度改善されているものの、より高度化しているレジストの要求特性、特に解像性及び耐熱性に対してはさらなる改善が求められている。

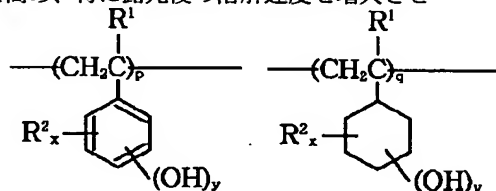
【0010】 特開平8-253534号公報は高い処理安定性、高いコントラスト及び良好な解像のDUVレジストのためのバインダーとして適する橋かけポリマーを提案している。しかし、酸不安定基が脱離した副成生物が再度ベース樹脂に結合することにより、溶解速度差の低下、即ちコントラストの低下を引き起こすとともに、露光部の現像後の溶け残り、つまりスカムの発生原因となる為に高解像度化の問題は十分に解決されておらず、

また、同一試薬でアセタール或いはケタール基及び架橋基をベース樹脂に結合させるために分子量の制御が困難であることと、アセタール或いはケタール基及び架橋基の選択の幅に制限があるために耐熱性の問題も十分な解決に至っておらず、いずれも問題を有しており、未だ実用化に至っていないのが現状であり、このためこれら問題の改善が望まれる。

【0011】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料を与える部分水素化高分子化合物及び該高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる重量平均分子量が1,000～500,000である分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋された1種又は2種以上の酸不安定基を有する新規部分水素化高分子化合物が、これをベース樹脂として用い、これに酸発生剤等を添加した化学増幅ポジ型レジスト材料、特に酸発生剤に加え、溶解制御剤を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料やこれに塩基性化合物を更に配合した化学増幅ポジ型レジスト材料とした場合、レジスト膜の溶解コントラストを高め、特に露光後の溶解速度を増大させ



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。pは正数、qは正数であり、0<q/(p+q)≤0.5、p+q=1を満足する数である。)

【0016】請求項2：下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する部分水素化高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化

ること、更に、分子内に≡C—COOHで示される基を有する芳香族化合物を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料がレジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上でのエッジラフネスを改善させること、また、アセチレンアルコール誘導体を配合することにより、塗布性、保存安定性を向上させ、高解像度、露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実用性の高い、精密な微細加工に有利であり、超LSI用レジスト材料として非常に有効であることを知見した。

【0013】即ち、本発明は下記の部分水素化高分子化合物を提供する。

【0014】請求項1：下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する部分水素化高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え、80モル%以下の割合で置換された重量平均分子量1,000～500,000の部分水素化高分子化合物。

【0015】

【化8】

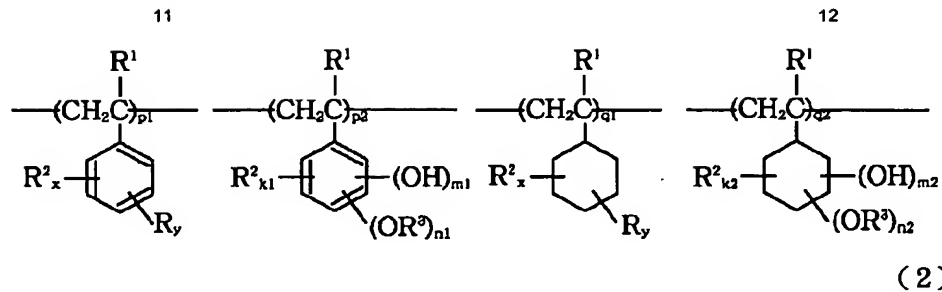
(1)

アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されており、酸不安定基と架橋基との合計量が式

(1)におけるフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え、80モル%以下の割合で置換された重量平均分子量1,000～500,000の請求項1記載の部分水素化高分子化合物。

【0017】

【化9】



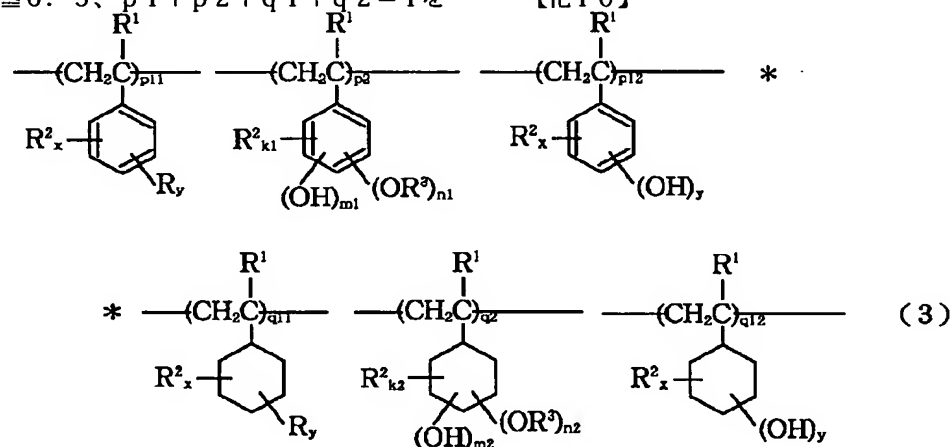
(式中、Rは水酸基又はOR³を示し、少なくとも1個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、R³は酸不安定基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。k₁、m₁、n₁は0又は正の整数であり、k₁+m₁+n₁≤5を満足する数である。k₂、m₂、n₂は0又は正の整数であり、k₂+m₂+n₂≤5を満足する数である。但し、n₁とn₂は同時に0とはならない。p₁は0又は正数、p₂は0又は正数、q₁は0又は正数、q₂は0又は正数であり、0≤p₁/(p₁+p₂+q₁+q₂)≤0.8、0≤q₁/(p₁+p₂+q₁+q₂)≤0.5、0.5≤(p₁+p₂)/(p₁+p₂+q₁+q₂)<1、0<(q₁+q₂)/(p₁+p₂+q₁+q₂)≤0.5、p₁+p₂+q₁+q₂=1を

満足する数である。但し、p₁とq₁は同時に0とはならず、p₂とq₂は同時に0とはならない。)

【0018】請求項3：下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部の水素原子がとれてその酸素原子が下記一般式(4a)又は(4b)で示されるC—O—C基を有する架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え、80モル%以下の割合で置換された重量平均分子量1,000～500,000の請求項2記載の部分水素化高分子化合物。

【0019】

【化10】



[(式中、Rは水酸基又はOR³を示し、少なくとも1個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示し、R³は下記一般式(5)で示される基、下記一般式(6)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基を示す。p₁₁、p₁₂、p₂、q₁₁、q₁₂、q₂は0又は正数であり、0≤p₁₁/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)≤0.8、0≤p₂/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)≤0.8、0≤q₁₁/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)≤0.5、0≤q₁₂/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)≤0.5、0.5≤(p₁₁+p₁₂)/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)<1、0<(q₁₁+q₁₂)/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)≤0.5、p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂=1を満足する数である。但し、p₁₁とq₁₁は同時に0とはならない。p₂とq₂は同時に0とはならない。x、y、k₁、m₁、n₁、k₂、m₂、n₂はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

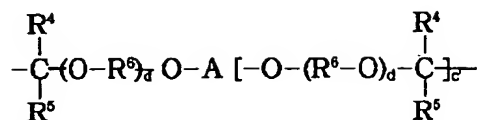
12+q₂)≤0.5、0≤q₂/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)≤0.5、0.5≤(p₁₁+p₁₂)/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)<1、0<(q₁₁+q₁₂)/(p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂)≤0.5、p₁₁+p₁₂+p₂+q₁₁+q₁₂+q₂=1を満足する数である。但し、p₁₁とq₁₁は同時に0とはならない。p₂とq₂は同時に0とはならない。x、y、k₁、m₁、n₁、k₂、m₂、n₂はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0020】

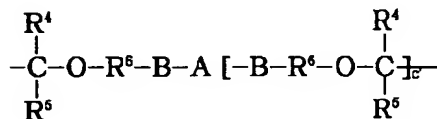
【化11】

13

14



(4 a)



(4 b)

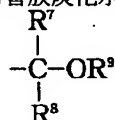
10

(式中、 R^4 、 R^5 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^4 と R^5 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^4 、 R^5 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^6 は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～10の整数である。 A は、 c 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、

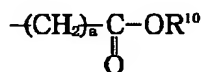
これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。 c は2～8、 c' は1～7の整数である。)

【0021】

【化12】



(5)



(6)

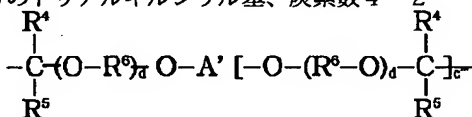
(R^7 、 R^8 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、 R^9 は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、 R^7 と R^8 、 R^7 と R^9 又は R^8 と R^9 とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{10} は炭素数1～12の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～2

0のオキソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示す。 a は0～6の整数である。)]

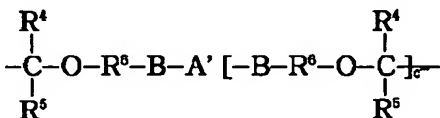
【0022】請求項4：一般式(4 a)又は(4 b)で示される $C-O-C$ 基を有する架橋基が、下記一般式(4 a' ' ')又は(4 b' ' ')で示される請求項3記載の部分水素化高分子化合物。

【0023】

【化13】



(4 a' ' ')



(4 b' ' ')

(式中、 R^4 、 R^5 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^4 と R^5 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^4 、 R^5 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^6 は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～5の整数である。 A'

は、 c' 価の炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよ

い。Bは $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。 c' は2~4、 c'' は1~3の整数である。)

【0024】また、本発明は、上記部分水素化高分子化合物を配合した下記化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

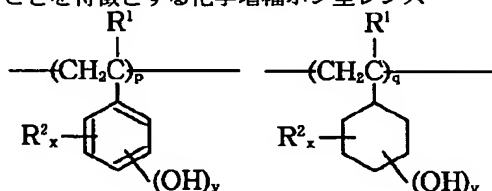
請求項5:

(A): 有機溶剤

(B): ベース樹脂として請求項1、2、3又は4記載の部分水素化高分子化合物

(C): 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示す。 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 p は正数、 q は正数であり、 $0 < q/(p+q) \leq 0.5$ 、 $p+q=1$ を満足する数である。)

【0027】請求項7:

更に、(E): 溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項5又は6記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項8:

更に、(F): 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項5、6又は7記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項9:

更に、(G): 添加剤として分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする請求項5乃至8のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項10:

更に、(H): アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする請求項5乃至9のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0028】ここで、上記のような部分水素化高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、この高分子化合物は、特に $C-O-C$ 基を有する架橋基によって架橋されているため、溶解阻止性が大きく、露光後の溶解コントラストも大きいという利点を有している。

【0029】即ち、側鎖にアルコシアルキル基が単独に付加したポリマーの場合、弱い酸により脱離反応が進行することからT-トップ形状にはなり難いが、上述したように酸に対して敏感であるために露光から加熱処理

ト材料。

【0025】請求項6: 更に、(D): (B)成分とは別のベース樹脂として下記一般式(1)で示される繰返し単位を有する部分水素化高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はアルコール性水酸基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000~300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項5記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0026】

【化14】

(1)

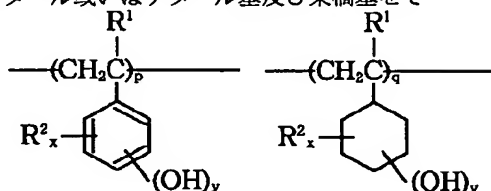
までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るという欠点がある。また、アルカリに対する溶解阻止効果が低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点を有するものである。一方、フェノール性水酸基の側鎖をtert-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーの場合、これをレジスト材料に配合すると、アルカリ溶解阻止性は良くなり、低置換率で溶解コントラストが得られたり、耐熱性が良いという長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い酸を発生させる酸発生剤が必要であり、そのような酸を使用すると上述したようにT-トップ形状になり易いという欠点を有するものとなる。

【0030】このようなポリマーに対して、上述したようにフェノール性水酸基及び/又はアルコール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応によって得られる分子内及び/又は分子間で $C-O-C$ 基を有する架橋基で架橋させた部分水素化高分子化合物を用いたレジスト材料は、側鎖をアセタール基で保護したポリマーにおける耐熱性が低いという欠点、tert-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーにおけるT-トップ形状を形成し易いという欠点を解消するものである。

【0031】一方、本発明の部分水素化高分子化合物の効果として、本発明の部分水素化高分子化合物は酸に不安定である $C-O-C$ 基を有する架橋基によって架橋され、酸不安定基によって保護されているため、レジスト膜の未露光部における重量平均分子量及びアルカリ現像液に対する溶解性が変化することはないが、レジスト膜の露光部の重量平均分子量は、発生した酸による分解を経て、更には酸不安定基の脱離を伴って架橋基及び酸不安定基によって保護する前のアルカリ可溶性ベース樹脂

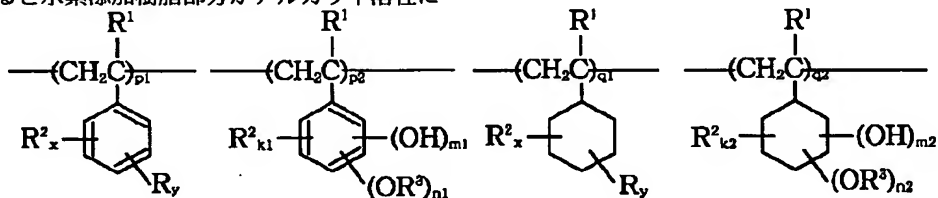
の重量平均分子量に戻るため、アルカリ溶解速度が未露光部に比べて大きく増大することから溶解コントラストを高めることができる。この際、架橋基が脱離した後にジオール化合物を副成するため脱離副生物のベース樹脂への再結合が抑制され、その結果、露光部と未露光部の溶解速度差の低下、即ちコントラストの低下を招くことなく、且つスカムの発生を防ぐことも可能となる。

【0032】更に部分的に水素添加された高分子化合物をベース樹脂として用いることによってレジスト膜の遠紫外光に対する透明性が向上し、これにより膜厚方向での保護基の脱離反応が均一に進行し、加えて脱離副生物のジオール化合物の現像液に対する親水性によって露光部への現像液の浸透性が良好となることで、膜厚方向での溶解性が均一となるため、レジストパターン形状が改善され、結果として高解像度化が達成できるものである。また、アセタール或いはケタール基及び架橋基をそ



【0035】ここで、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～8、好ましくは1～5、更に好ましくは1～3の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足するものであるが、 y は1～5、特に1～3であることが望ましい。

【0036】上記式(1)において、 p は正数、 q は正数であり、 $p+q=1$ を満足する数である。即ち、 p 、 q は本発明の化合物のスチレン単位とヒドロキシスチレン単位との比率を示すものであるが、 $0 < q/(p+q) \leq 0.5$ 、特に、 $0.1 \leq q/(p+q) \leq 0.3$ であることが好ましい。この場合、 $q/(p+q)$ が0.5を超えると水素添加樹脂部分がアルカリ不溶性に



(式中、 R は水酸基又は OR^3 を示し、少なくとも1個は水酸基である。 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、 R^3

それぞれ異なる試薬でベース樹脂に導入することにより、任意の保護基の組み合わせでより耐熱性のある高分子化合物を提供することができる。

【0033】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の新規高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する部分水素化高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間で $C-O-C$ 基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物である。

【0034】

【化15】

(1)

なるので、レジスト用のベース樹脂としては不适当である。また、 $q/(p+q)$ が低すぎると水素添加による性能向上効果が小さくなる。なお、 p 、 q はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0037】本発明の高分子化合物は、具体的には、下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する部分水素化高分子化合物の R で示されるフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間で $C-O-C$ 基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物とすることができる。

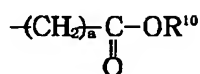
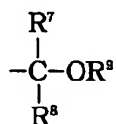
【0038】

【化16】

(2)

は酸不安定基を示す。 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 $k1$ 、 $m1$ 、 $n1$ は0又は正の整数であり、 $k1+m1+n1 \leq$

5満足する数である。k₂、m₂、n₂は0又は正の整数であり、k₂+m₂+n₂≤5を満足する数である。但し、n₁とn₂は同時に0とはならない。p₁は0又は正数、p₂は0又は正数、q₁は0又は正数、q₂は0又は正数であり、0≤p₁/(p₁+p₂+q₁+q₂)≤0.8、0≤q₁/(p₁+p₂+q₁+q₂)≤0.5、0.5≤(p₁+p₂)/(p₁+p₂+q₁+q₂)<1、0<(q₁+q₂)/(p₁+p₂+q₁+q₂)≤0.5、p₁+p₂+q₁+q₂=1を満足する数である。但し、p₁とq₁は同時に0とはならず、p₂とq₂は同時に0とはならない。また、p₁+p₂=p、q₁+q₂=qであり、p、qは上記の通りである。)



(R⁷、R⁸は水素原子又は炭素数1～8、好ましくは1～6、より好ましくは1～5の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R⁹は炭素数1～18、好ましくは1～10、より好ましくは1～8の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、R⁷とR⁸、R⁷とR⁹又はR⁸とR⁹とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10、より好ましくは1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹⁰は炭素数4～20、好ましくは4～15、より好ましくは4～10の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20、好ましくは4～15、より好ましくは4～10のオキソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示す。aは0～6の整数である。)

【0042】R⁷、R⁸の炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、R²で説明したものと同様の基が挙げられる。

【0043】R⁹としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子が介在した或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

【0044】

【化18】

【0039】ここで、R¹、R²の具体例、yの好適範囲は上述したとおりであり、n₁は1～3、m₁は0～2、n₂は1～3、m₂は0～2であることが好ましい。

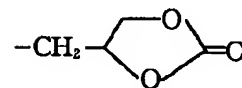
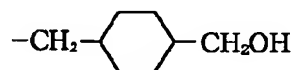
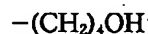
【0040】上記フェノール性水酸基及び/又はアルコール性水酸基の水素原子と置換される酸不安定基或いはR³の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記一般式(5)で示される基、下記一般式(6)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0041】

【化17】

(5)

(6)



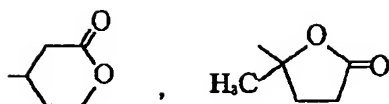
【0045】また、R¹⁰の炭素数4～20の3級アルキル基としては、tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0046】R¹⁰の各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルtert-ブチル基等が挙げられ、R¹⁰の炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基等が挙げられる。

【0047】

【化19】

21



【0048】このような上記式(5)で示される酸不安定基として、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒド

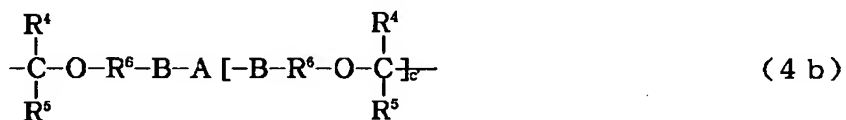
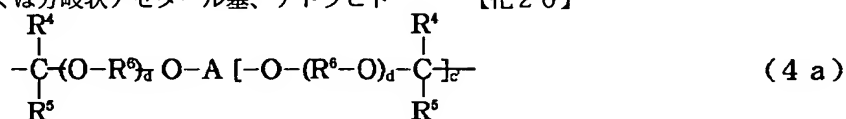
22

ロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基等が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられる。一方、上記式(6)の酸不安定基として、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0049】更に、上記C-O-C基を有する架橋基としては、下記一般式(4a)又は(4b)で示される基を挙げることができる。

【0050】

【化20】



(式中、R⁴、R⁵は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁴とR⁵とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴、R⁵は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁶は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1～10の整数である。Aは、c 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基(好ましくは炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、又は炭素数6～30のアリーレン基)を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2～8、c'は1～7の整数であ

る。)

【0051】ここで、炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上述したものと同様のものを例示することができる。なお、Aの具体例は後述する。この架橋基(4a)、(4b)は、後述するアルケニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

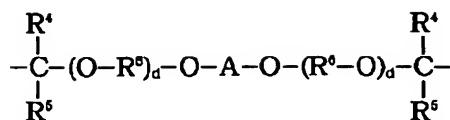
【0052】架橋基は、上記式(4a)、(4b)のc'の値から明らかなように、2価に限られず、3価～8価の基でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下記式(4a')、(4b')、3価の架橋基としては、下記式(4a'')、(4b'')で示されるものが挙げられる。

【0053】

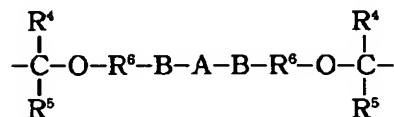
【化21】

23

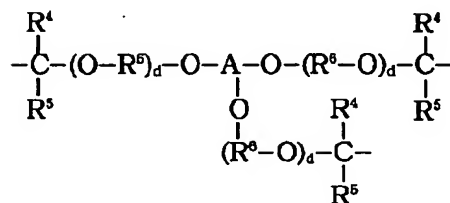
24



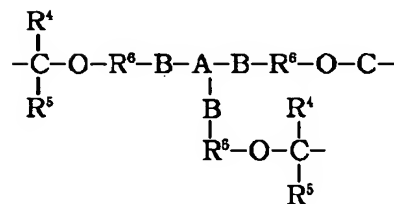
(4 a')



(4 b')



(4 a'')

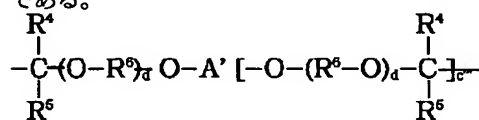


(4 b'')

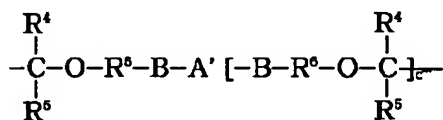
なお、好ましい架橋基は下記一般式(4 a''')又は(4 b''')である。

【0054】

【化22】



(4 a''')



(4 b''')

(式中、R⁴、R⁵は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁴とR⁵とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴、R⁵は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁶は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1～5の整数である。A'は、c' 価の炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよ

い。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。c' は2～4、c''' は1～3の整数である。)

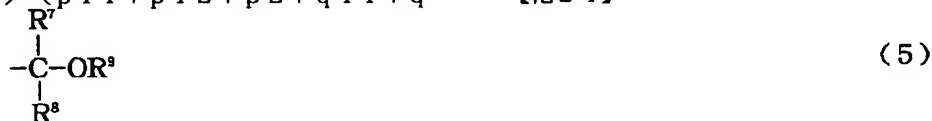
【0055】本発明に係る部分水素化高分子化合物としては、具体的な例として、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の一部の水素原子がとれてその酸素原子が上記一般式(4 a)又は(4 b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されている部分水素化高分子化合物を挙げることができる。

【0056】

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{p11}\text{---} \\ | \\ \text{R}^2_x \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{R}_y \end{array} &
 \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{p2}\text{---} \\ | \\ \text{R}^2_{k1} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} (\text{OH})_{m1} \text{---} (\text{OR}^3)_{n1} \end{array} &
 \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{p12}\text{---} \\ | \\ \text{R}^2_x \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} (\text{OH})_y \end{array}
 \end{array}
 \quad * \\
 \\
 \begin{array}{ccc}
 * \text{---} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ (\text{CH}_2\text{C})_{q11} \\ | \\ \text{R}^2_x \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{R}_y \end{array} &
 \text{---} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ (\text{CH}_2\text{C})_{q2}\text{---} \\ | \\ \text{R}^2_{k2} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} (\text{OH})_{m2} \text{---} (\text{OR}^3)_{n2} \end{array} &
 \text{---} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ (\text{CH}_2\text{C})_{q12}\text{---} \\ | \\ \text{R}^2_x \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} (\text{OH})_y \end{array}
 \end{array}
 \quad (3)
 \end{array}$$

$1 + q_2) \leq 0.5, 0 \leq q_2 / (p_1 + p_1 + p_2 + q_1 + q_1 + q_2) \leq 0.5, 0.5 \leq (p_1 + p_1 + p_2) / (p_1 + p_1 + p_2 + q_1 + q_1 + q_2) < 1, 0 < (q_1 + q_1 + q_2) / (p_1 + p_1 + p_2 + q_1 + q_1 + q_2) \leq 0.5, p_1 + p_1 + p_2 + q_1 + q_1 + q_2 = 1$
を満足する数である。但し、 p_1 と q_1 は同時に0とはならない。 p_2 と q_2 は同時に0とはならない。 $x, y, k_1, m_1, n_1, k_2, m_2, n_2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【化24】



【0058】ここで、 $R, R^1 \sim R^{10}$ 、 b, x, y, k
 $1, m1, n1, k2, m2, n2$ 、 a の具体例、好適
 範囲は上記の通りである。また、 $p11, p12, p$
 $2, q11, q12, q2$ は上記の通りである。

【0060】

【数 1】

27

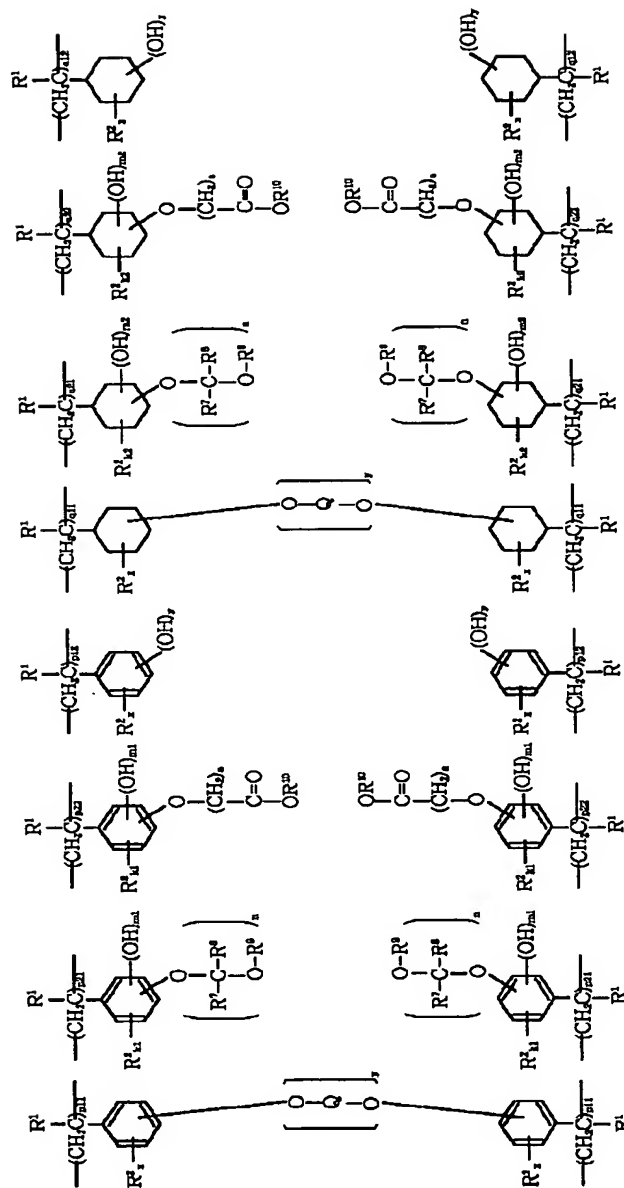
28

$$\begin{aligned}
0 < \frac{p11}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.6, \text{ 特に } 0.002 \leq \frac{p11}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4 \\
0 \leq \frac{p12}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.8, \text{ 特に } 0.2 \leq \frac{p12}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.8 \\
0 \leq \frac{p2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.6, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{p2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4 \\
0 < \frac{q11}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.5, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{q11}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4 \\
0 \leq \frac{q12}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{q12}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4 \\
0 \leq \frac{q2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.5, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{q2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4 \\
0.5 \leq \frac{p11+p12+p2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} < 1, \text{ 特に } 0.7 \leq \frac{p11+p12+p2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} < 1 \\
0 < \frac{q11+q12+q2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{q11+q12+q2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4 \\
0 < \frac{p11+q11}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{p11+q11}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4 \\
0 < \frac{p2+q2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{p2+q2}{p11+p12+p2+q11+q12+q2} \leq 0.4
\end{aligned}$$

【0061】この高分子化合物の例としては、下記式
(3'-1) ~ (3'-4) で示されるものを挙げること
ができる。

【0062】
【化25】

(3'-1)

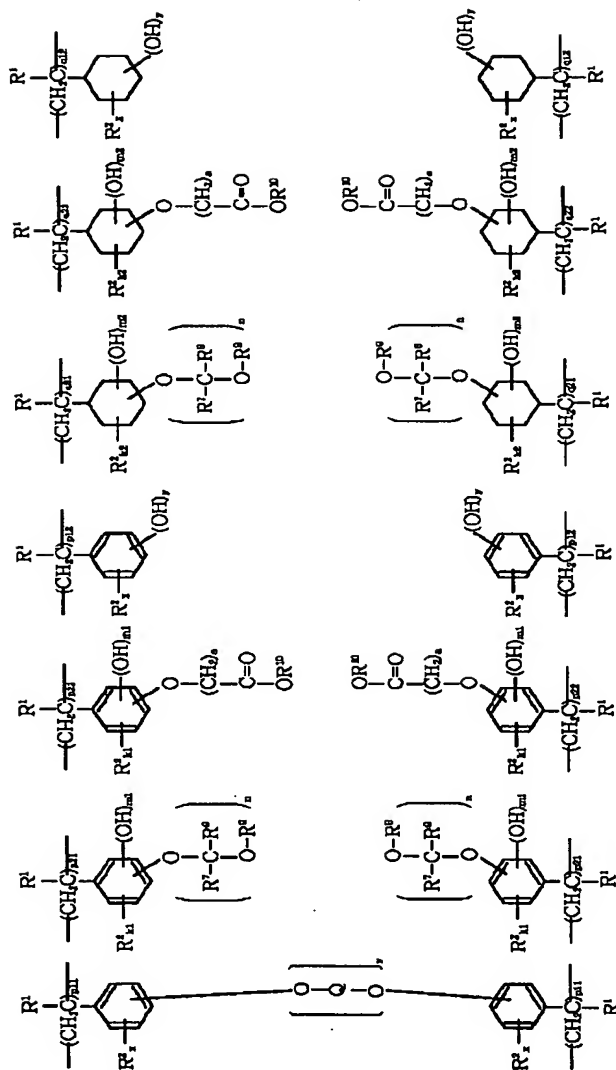


【0063】

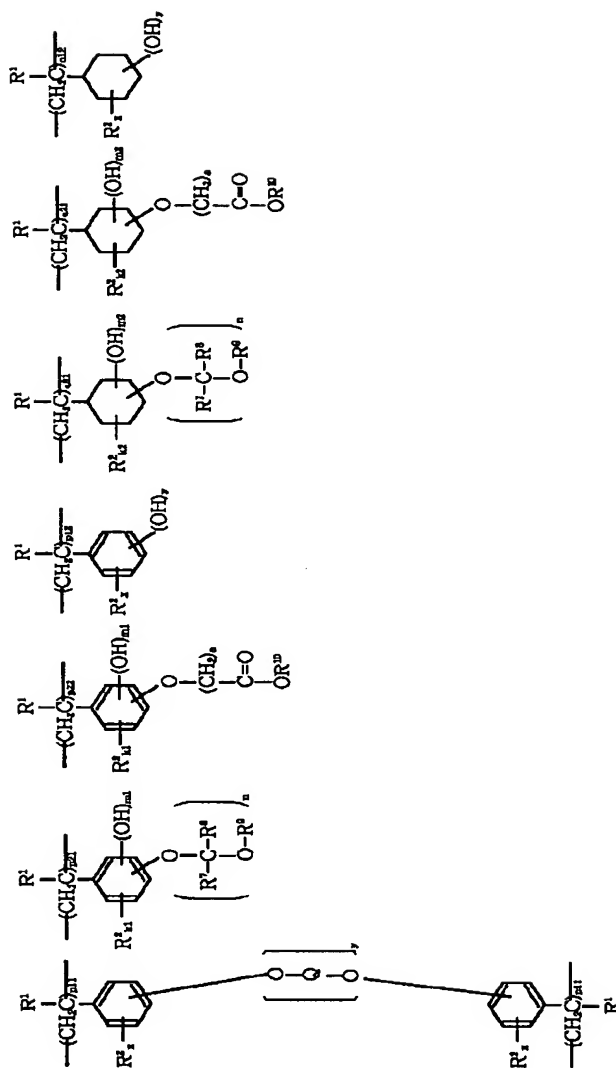
40 【化26】

(3'-2)

【0064】



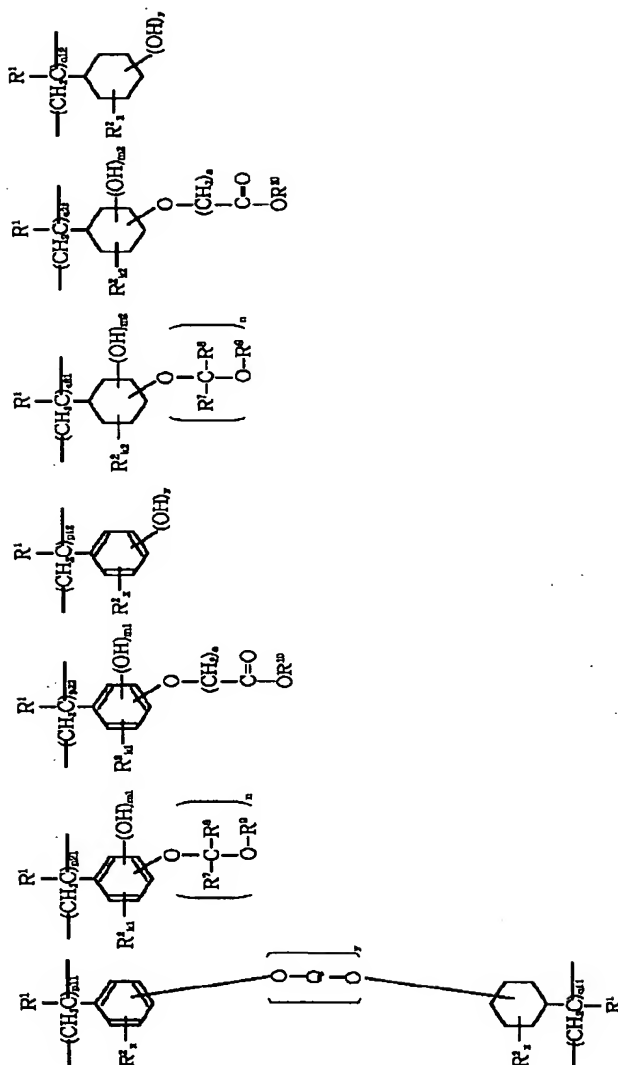
40 【化27】



【0065】

40 【化28】

(3'-4)



【0066】上記式中、 R^1 、 R^2 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 $p1$ 、 $p12$ 、 $q11$ 、 $q12$ 、 x 、 y 、 $k1$ 、 $m1$ 、 $n1$ 、 $k2$ 、 $m2$ 、 $n2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。 $p21$ 、 $p22$ 、 $q21$ 、 $q22$ はそれぞれ0又は正数であり、 $p21 + p22 = p2$ 、 $q21 + q22 = q2$ である。この場合、 $(p21 + q21) / (p21 + p22 + q21 + q22)$ は0～1、好ましくは0.5～1、更に好ましくは0.7～1である。

【0067】なお、式(3'-1)、(3'-2)は分子間結合、式(3'-3)、(3'-4)は分子内結合をしている状態を示し、これらはそれぞれ単独で又は混

40 在していてもよい。

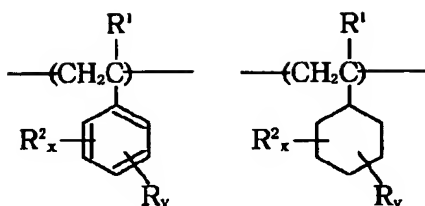
【0068】但し、 Q はC-O-C基を有する架橋基、典型的には上記式(4a)又は(4b)で示される架橋基、特に式(4a')、(4b')や(4a'')、(4b'')、好ましくは(4a''')、(4b''')で示される架橋基である。この場合、架橋基が3個以上の場合、上記式(3)において、下記の単位

【0069】

【化29】

50

37



【0070】この場合、C—O—C基を有する架橋基の合計は式(1)におけるフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の水素原子全体に対し平均0モル%を超え、80モル%以下、特に0.2～20モル%の割合で置換されていることが好ましい。0モル%となると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えると、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0071】酸不安定基の合計は、式(1)におけるフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の水素原子全体に対し平均0モル%を超え、80モル%以下、特に10～50モル%の割合で置換されていることが好ましい。0モル%になるとアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えるとアルカリに対する溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に現像液との親和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

【0072】なお、C—O—C基を有する架橋基及び酸不安定基はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。本発明の高分子化合物において、C—O—C基を有する架橋基及び酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0073】本発明の高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量(測定法は後述の通りである)が、1,000～500,000、好ましくは3,000～30,000である必要がある。重量平均分子量が1,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、500,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が劣化してしまうからである。

【0074】更に、本発明の高分子化合物において、架橋される前のベース樹脂の分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために架橋数の設計がしづらく、同じ性能を持ったレジスト材料を製造するのが困難となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得る

38

には、分子量分布が1.0～1.5、特に1.0～1.3と狭分散であることが好ましい。ただし、これらに限定されるものではなく、分子量分布が1.5より大きいものを使用することも勿論可能である。

【0075】本発明の部分水素化高分子化合物の製造方法につき説明する。まず、上記一般式(1)で示される部分水素化高分子化合物は、フェノール樹脂を水素添加反応により調製することも可能であるし、ビニルフェノールモノマーと水素添加されたビニルフェノールモノマーとの共重合反応によっても調製可能である。フェノール樹脂の水素添加反応は、公知の方法によって実施することが可能であって、フェノール樹脂あるいはフェノールモノマーを有機溶剤に溶解し、均一系又は不均一系の水素添加触媒の存在下、水素を導入することで達成される。水素添加反応におけるフェノール樹脂あるいはフェノールモノマー溶液の濃度は、1～70重量%、好ましくは1～40重量%である。溶媒としては、水素添加触媒に悪影響を与えないでフェノール樹脂又はフェノールモノマーを溶解させるものであれば特に制限はない。水素添加触媒は、水素添加反応の活性を有する金属あるいは非金属触媒であれば特に限定はない。具体例としては、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Os、Pt、Cr、Te、Mn、Ti、V、Zr、Mo、W系触媒が挙げられる。これらの触媒は単独あるいは併用することができる。

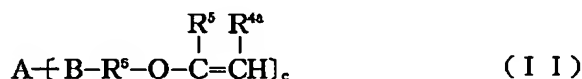
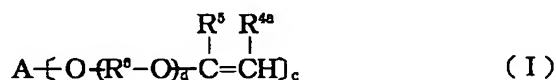
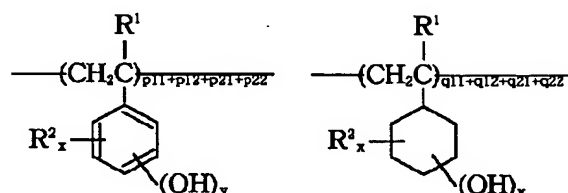
【0076】水素添加反応の反応温度は、通常0～300℃、好ましくは20～150℃である。300℃以上でも可能であるが、副反応が起こりやすいので好ましくない。水素圧は、大気圧～400kg/cm²、好ましくは5～200kg/cm²である。水素添加反応後、再沈精製、沈降法、遠心分離法、ろ過法などにより水素添加反応液から触媒を除去することが可能である。これらの部分水素化高分子化合物は、単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いてもよい。

【0077】次に、本発明の高分子化合物を製造する方法としては、例えば一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はアルコール性水酸基の一部に一般式(5)で示される酸不安定基を導入し、単離後、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び/又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋させる方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び/又は分子間でC—O—Cで示される基により架橋させ、単離後、一般式(5)で示される酸不安定基を導入する方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(5)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が挙げられるが、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反

応と一般式(5)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が好ましい。また、これによって得られた高分子化合物に、必要に応じて一般式(6)で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等の導入を行うことも可能である。

【0078】具体的には、第1方法として、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテ

第1方法



【0080】ここで、R¹、R²、R⁶、R⁸、R⁹、x、y及びp11、p12、p21、p22、q11、q12、q21、q22は上記と同様の意味を示し、p11+p12+p21+p22+q11+q12+q21+q22=1である。また、R^{4a}、R^{7a}は水素原子又は炭素数1~7の直鎖状又は環状のアルキル基を示す。

【0081】更に、式(I)又は(II)で示されるビニルエーテル化合物において、Aはc価(cは2~8を示す)の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、Bは-CO-O-、-NHCOO-又は-NHCONH-を示し、R⁶は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、dは0又は1~10の整数を示す。

【0082】具体的には、Aのc価の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、好ま

る化合物と、下記一般式(5a)で示される化合物を用いる方法、第2方法として、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(VI)又は(VII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物と、下記一般式(5b)で示される化合物を用いる方法が挙げられる。

【0079】

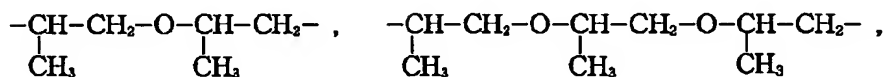
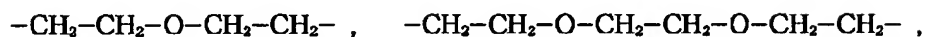
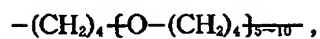
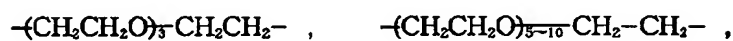
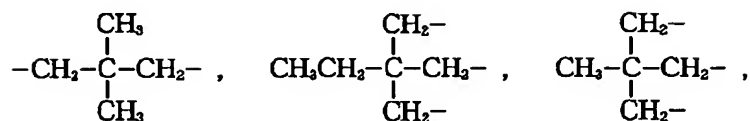
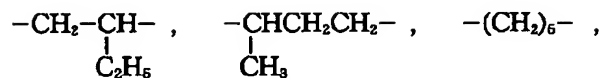
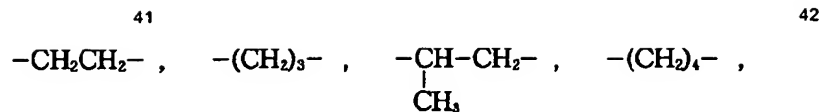
【化30】

しくは炭素数1~50、特に1~40のO、NH、N(CH₃)、S、SO₂等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6~50、特に6~40のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離したc'価(c'は3~8の整数)の基が挙げられ、更にc価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

【0083】具体的に例示すると、Aとして下記のものが挙げられる。

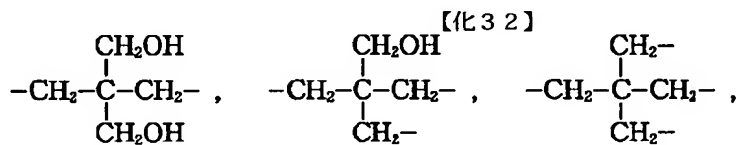
【0084】

【化31】

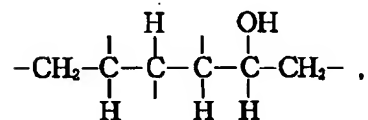
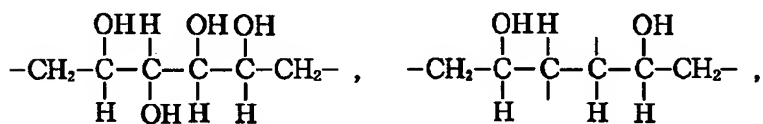


30

【0085】



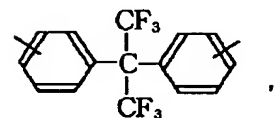
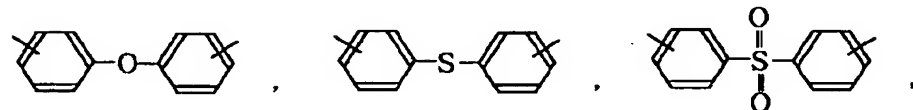
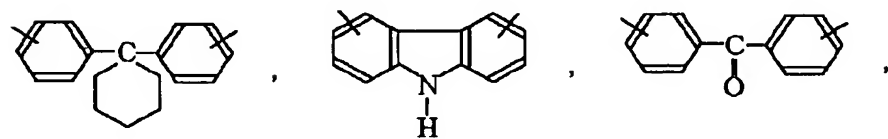
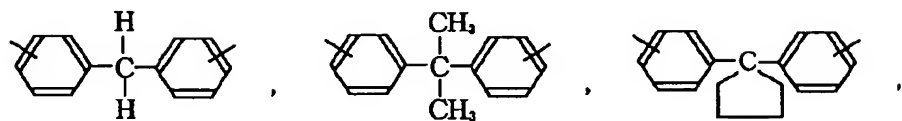
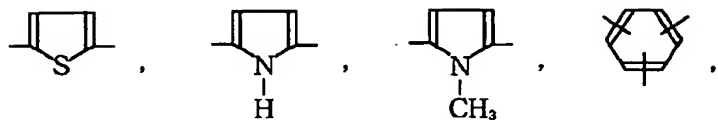
【化32】



【0086】

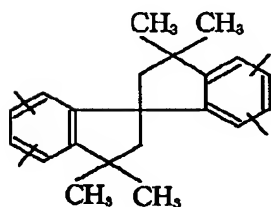
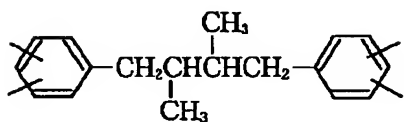
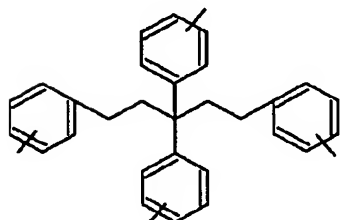
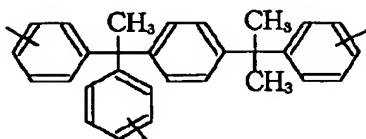
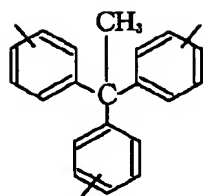
【化33】

44

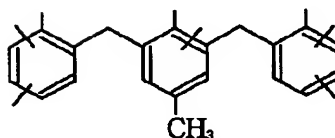
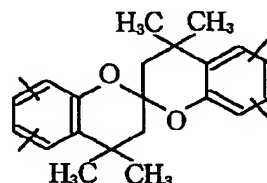
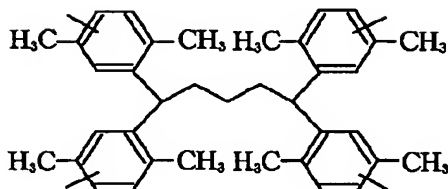
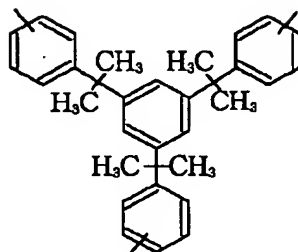
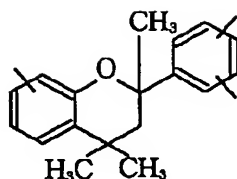


【化3 4】

45



46



40

【0088】一般式(1)で示される化合物は、例えば、Stephen. C. Lapin, Polymer s Paint Colour Journal. 17 9 (4237)、321 (1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。

【0089】式(1)の化合物の具体例として、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコー

50

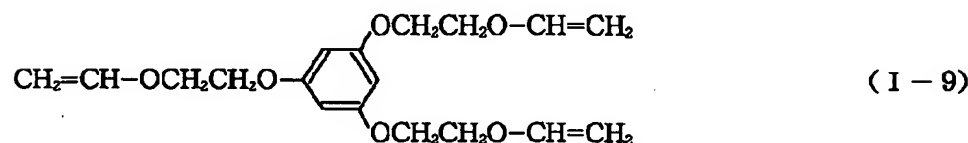
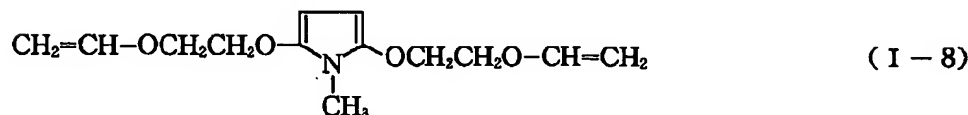
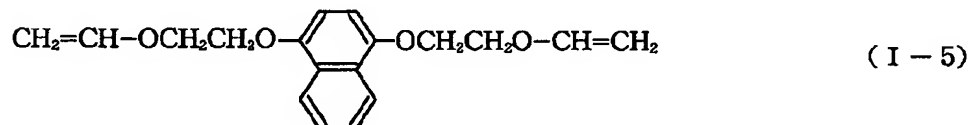
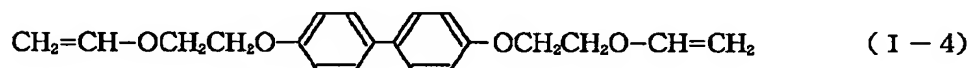
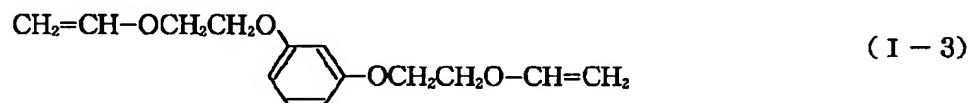
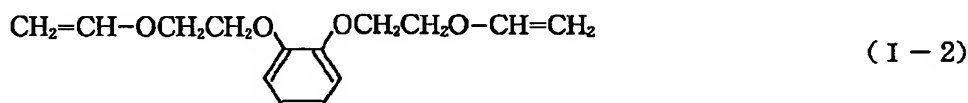
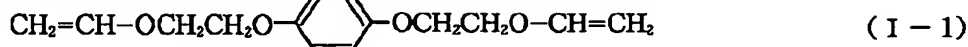
ルジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニル

エーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、ト

リメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式(1-1)~(1-31)で示される化合物を挙げる
ことができるが、これらに限定されるものではない。

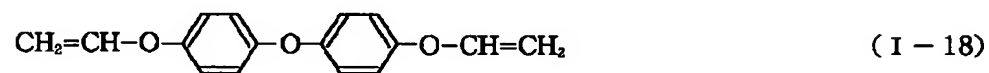
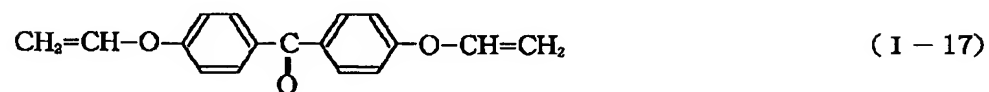
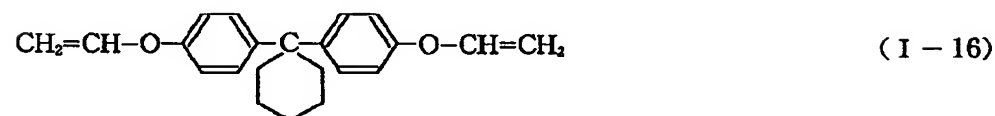
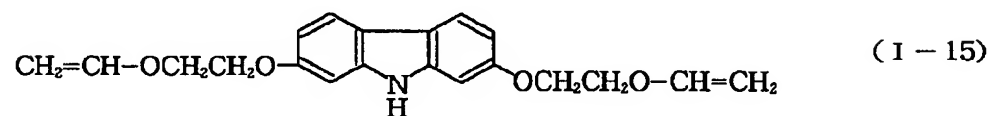
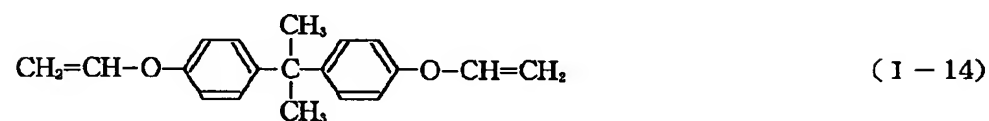
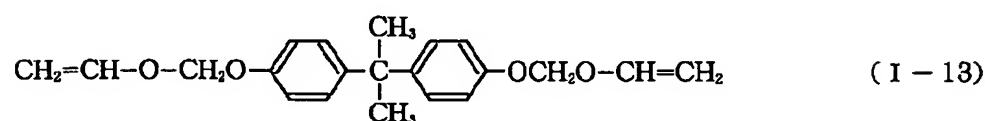
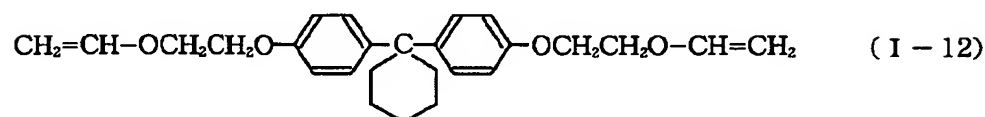
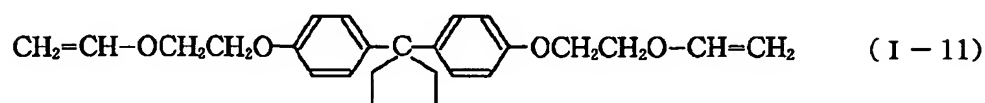
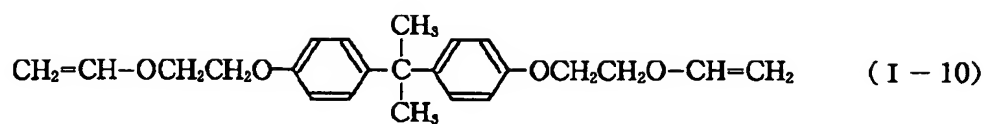
【0090】

【化35】



【0091】

【化36】

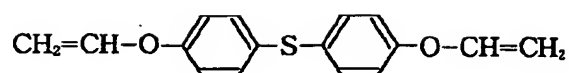


【0092】

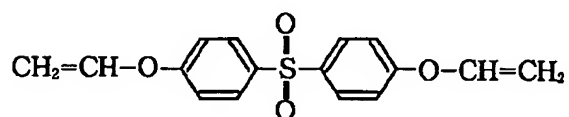
【化37】

51

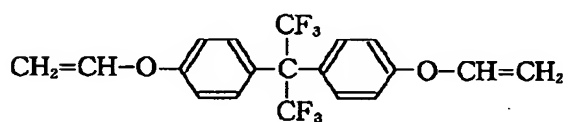
52



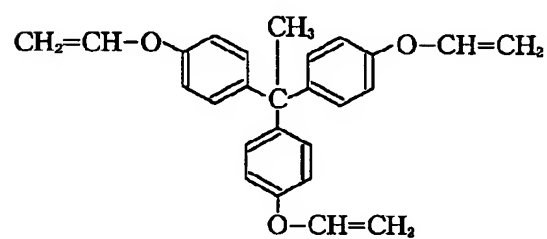
(I-19)



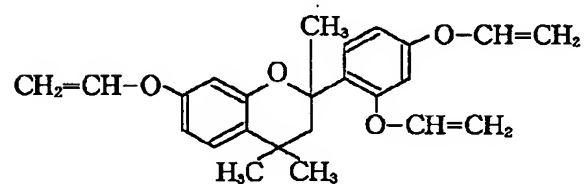
(I-20)



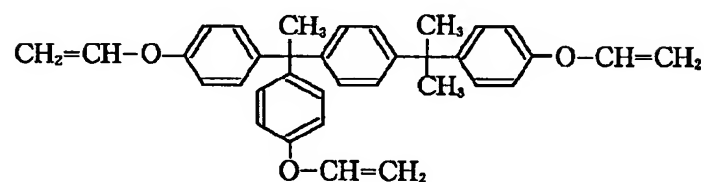
(I-21)



(I-22)



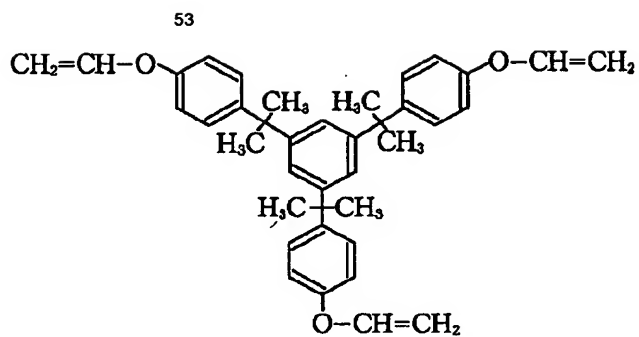
(I-23)



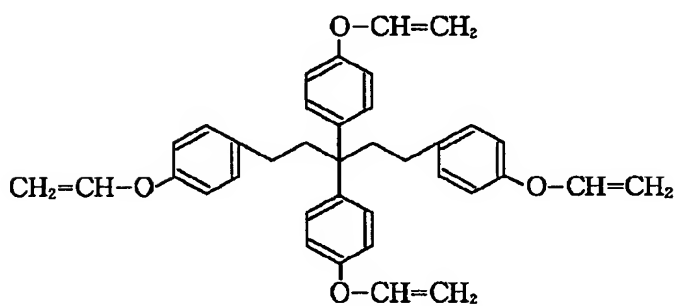
(I-24)

【0093】

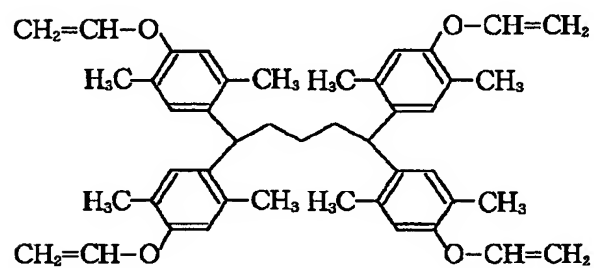
【化38】



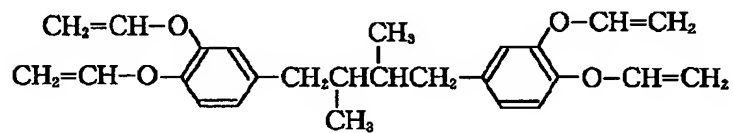
(I - 25)



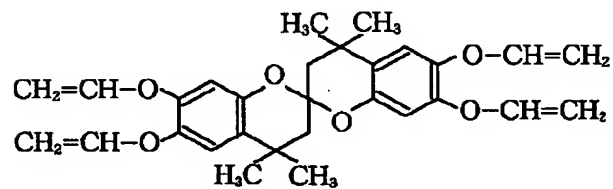
(I - 26)



(I - 27)



(I - 28)



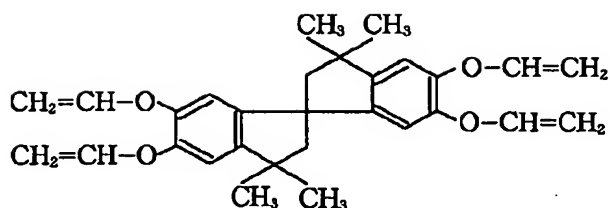
(I - 29)

【0094】

【化39】

55

56



(I-30)



(I-31)

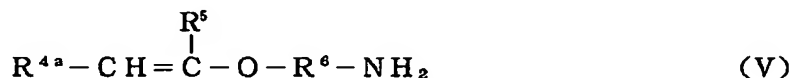
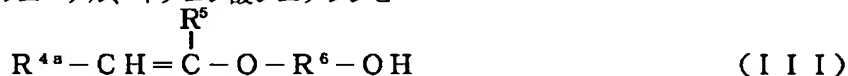
【0095】一方、Bが-CO-O-の場合の上記一般式(I I)で示される化合物は、多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。Bが-CO-O-の場合の式(I I)で示される化合物の具体例としては、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビ

ニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0096】更に、本発明において好適に用いられるアルケニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式(I I I)、(I V)又は(V)等で示される活性水素を有するアルケニルエーテル化合物とイソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるアルケニルエーテル基含有化合物を挙げることができる。

【0097】

【化40】



(R^{4a}、R⁵、R⁶は上記と同様の意味を示す。)

【0098】Bが-NHCOO-又は-NHCONH-の場合の上記一般式(I I)で示されるイソシアナート基を有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック(大成社刊、1981年発行)に記載の化合物を用いることができる。具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの二量体、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナ

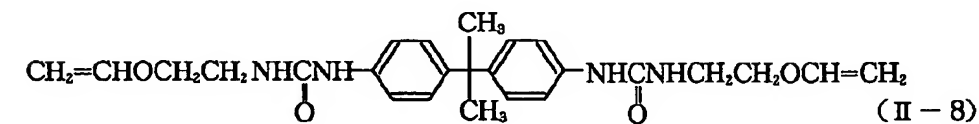
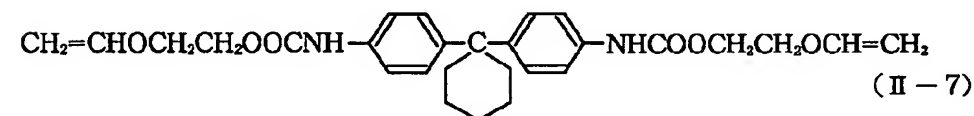
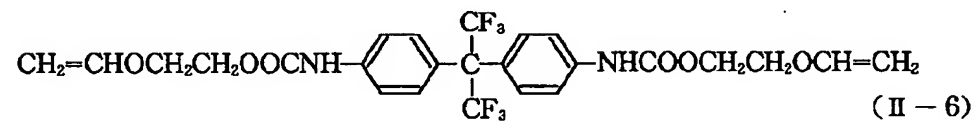
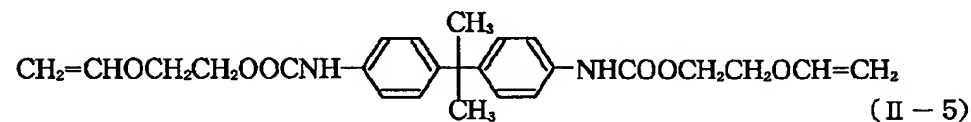
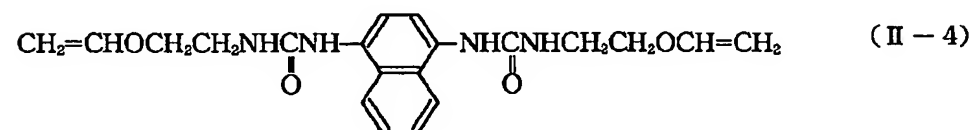
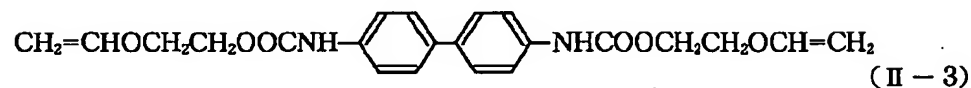
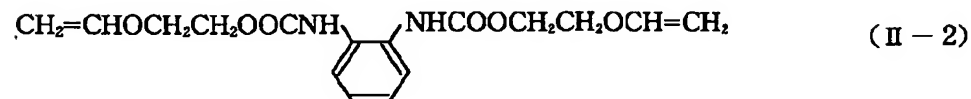
ートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。上記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有アルケニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にアルケニルエーテル基を持つ種々の化合物ができる。このような化合物として以下の式(I I-1)~(I I-11)で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0099】

【化41】

57

58

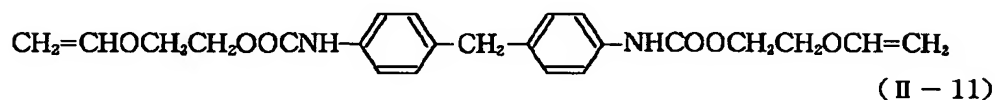
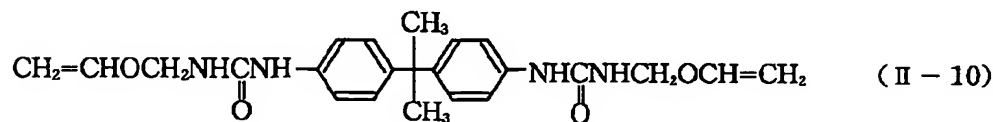
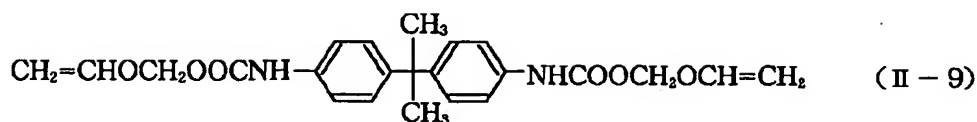


【0100】

【化42】

59

60

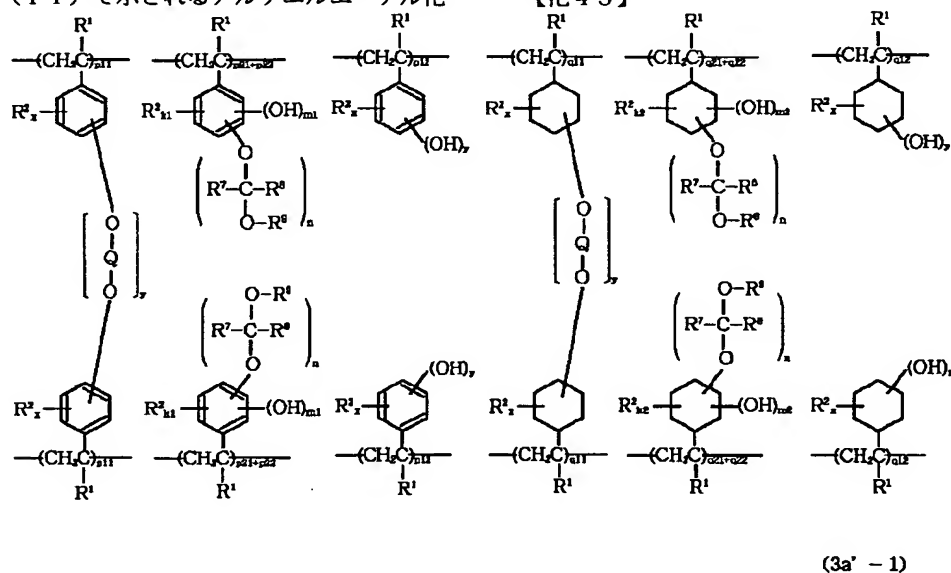


【0101】上記第1方法においては、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1.0~1.5の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の全水酸基の1モルに対してp11+q11モルの一般式(1)、(11)で示されるアルケニルエーテル化

合物及びp21+p22+q21+q22モルの一般式(5a)で示される化合物を反応させて、例えば下記一般式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0102】

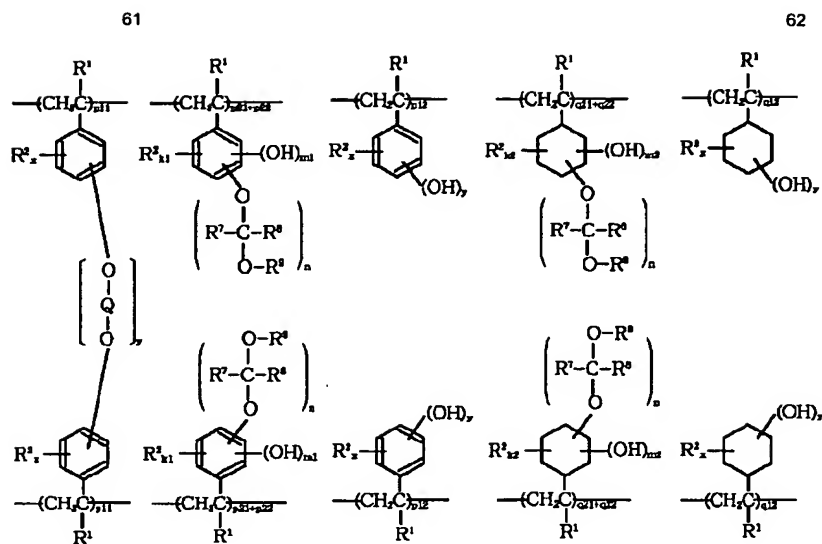
【化43】



(3a'-1)

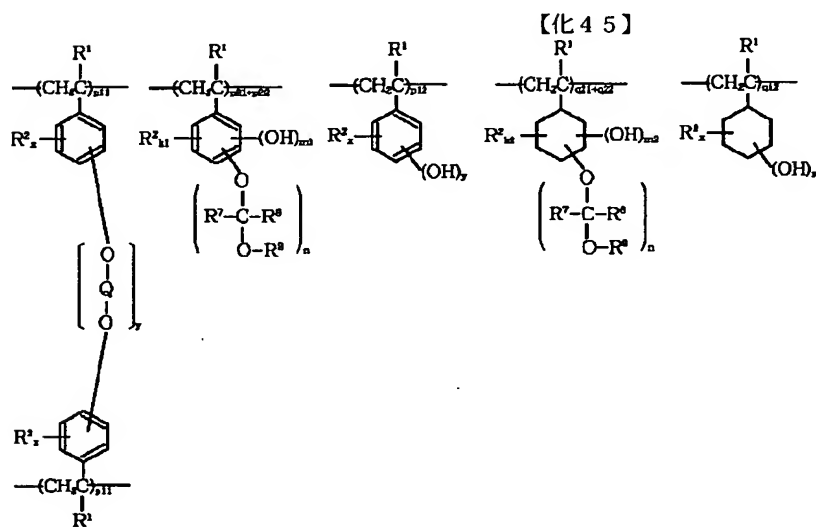
【0103】

【化44】



(3a' - 2)

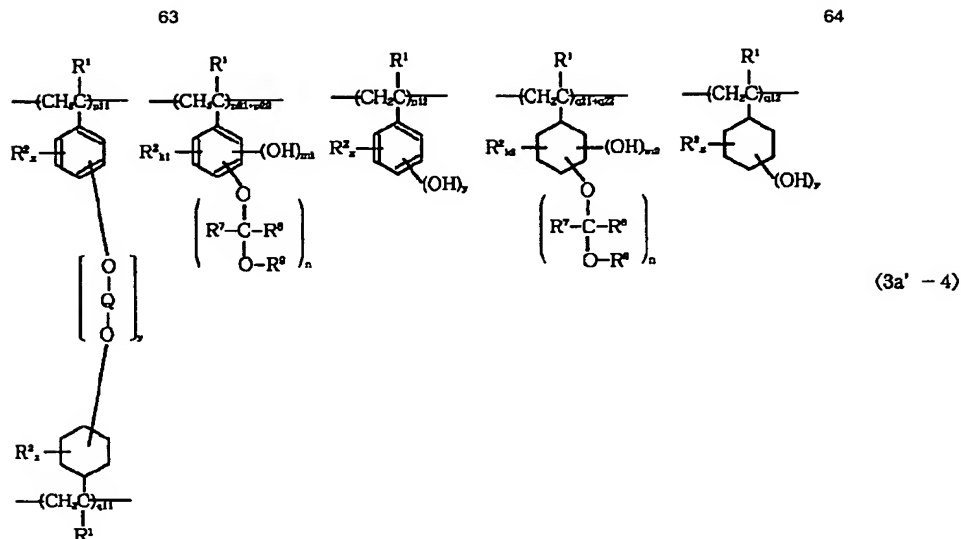
【0104】



(3a' - 3)

【0105】

【化46】



【0106】上記式において、 x 、 y 、 $k1$ 、 $m1$ 、 $n1$ 、 $k2$ 、 $m2$ 、 $n2$ 、 $p11$ 、 $p21$ 、 $p22$ 、 $p12$ 、 $q11$ 、 $q21$ 、 $q22$ 、 $q12$ 、 R^1 、 R^2 、 $R^7 \sim R^9$ 、 Q はそれぞれ上記と同様の意味を示す。

【0107】第1方法において、反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0108】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、 p -トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の全水酸基の1モルに対して0.1～50モル%であることが好ましい。

【0109】反応温度としては-20～100℃、好ましくは0～60℃であり、反応時間としては0.2～1

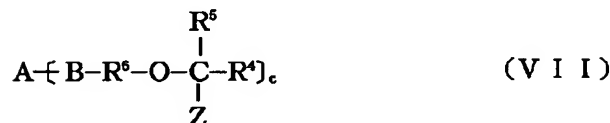
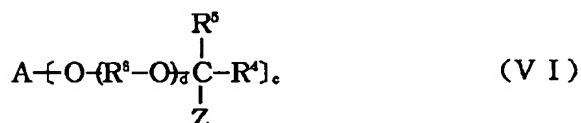
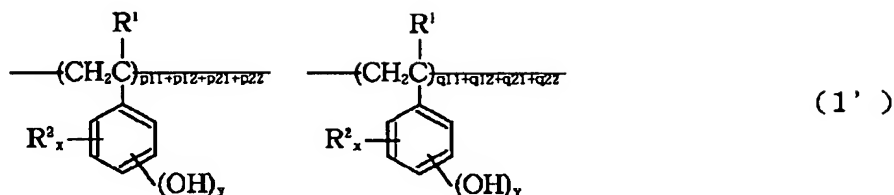
00時間、好ましくは0.5～20時間である。

【0110】上記反応を単離せずに一括して行う場合、一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(5a)で示される化合物の添加する順序は特に限定しないが、初めに一般式(5a)で示される化合物を添加し、反応が十分進行した後に一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物を添加するのが好ましい。例えば一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(5a)で示される化合物を同時に添加したり、一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物を先に添加した場合には、一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物の反応点の一部が反応系中の水分により加水分解され、生成した高分子化合物の構造が複雑化し、物性の制御が困難となる場合がある。

【0111】

【化47】

第2方法



(式中、 R^1 、 R^2 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 R^8 、 R^9 、 R^7a 、 x 、 y 、 $p11$ 、 $p12$ 、 $p21$ 、 $p22$ 、 $q11$ 、 $q12$ 、 $q21$ 、 $q22$ 、 A 、 B 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示し、 Z はハロゲン原子(Cl 、 Br 又は I)である。)

【0112】なお、上記式(VI)、(VII)の化合物や式(5b)の化合物は、上記式(I)、(II)の化合物や式(5a)の化合物に塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素を反応させることにより得ることができる。

【0113】上記第2方法は、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1.0~1.5の一般式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の全水酸基の1モルに対して $p11+q11$ モルの一般式(VI)又は(VII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物及び $p21+p22+q21+q22$ モルの一般式(5b)で示される化合物を反応させて、例えば上記式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0114】上記製造方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。

【0115】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセ

トン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

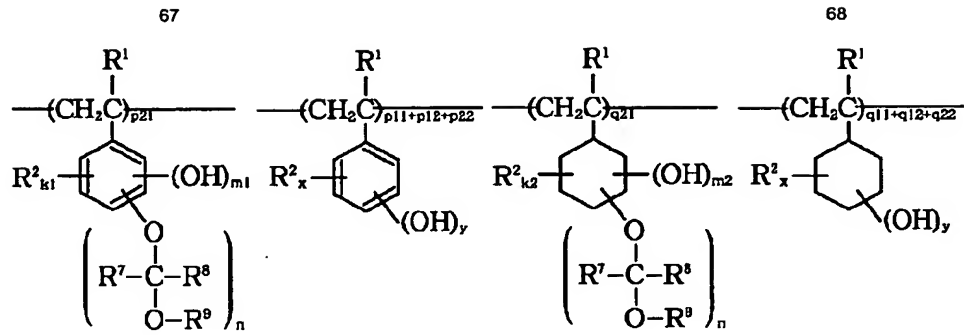
【0116】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の全水酸基の1モルに対して $(p1+q1)$ モル%以上であることが好ましい。

【0117】反応温度としては $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 60^\circ\text{C}$ であり、反応時間としては0.5~100時間、好ましくは1~20時間である。

【0118】なお、上述したように、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に式(5a)又は(5b)の化合物を反応させて、下記式(7)で示される化合物を得た後、これを単離し、次いで式(I)、(II)或いは(VI)、(VII)で示される化合物を用いて架橋を行うようにしてもよい。

【0119】

【化48】



10

(7)

【0120】上記第1又は第2方法により得られた例えば式(3a'-1)～(3a'-4)で示されるような高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の1モルに対して(p22+q22)モル%の二炭酸ジアルキル化合物、アルコキシカルボニルアルキルハライド等を反応させて一般式(6)で示される酸不安定基を導入したり、3級アルキルハライド、トリアルキルシリルハライド、オキソアルキル化合物等を反

20

応させて、例えば一般式(3b'-1)～(3b'-4)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0121】

【化49】

30

40

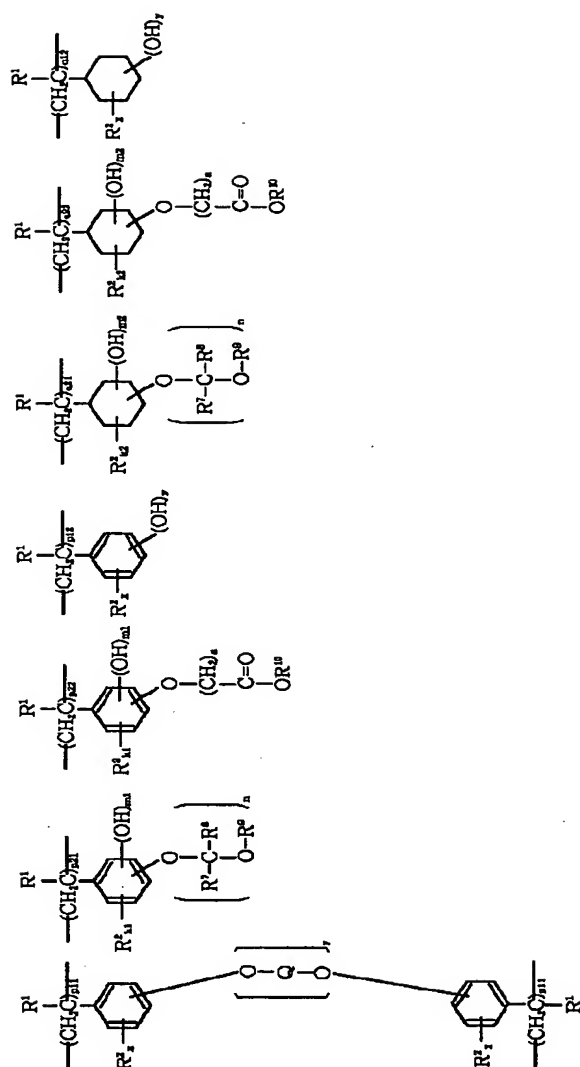
50

(3b' - 2)



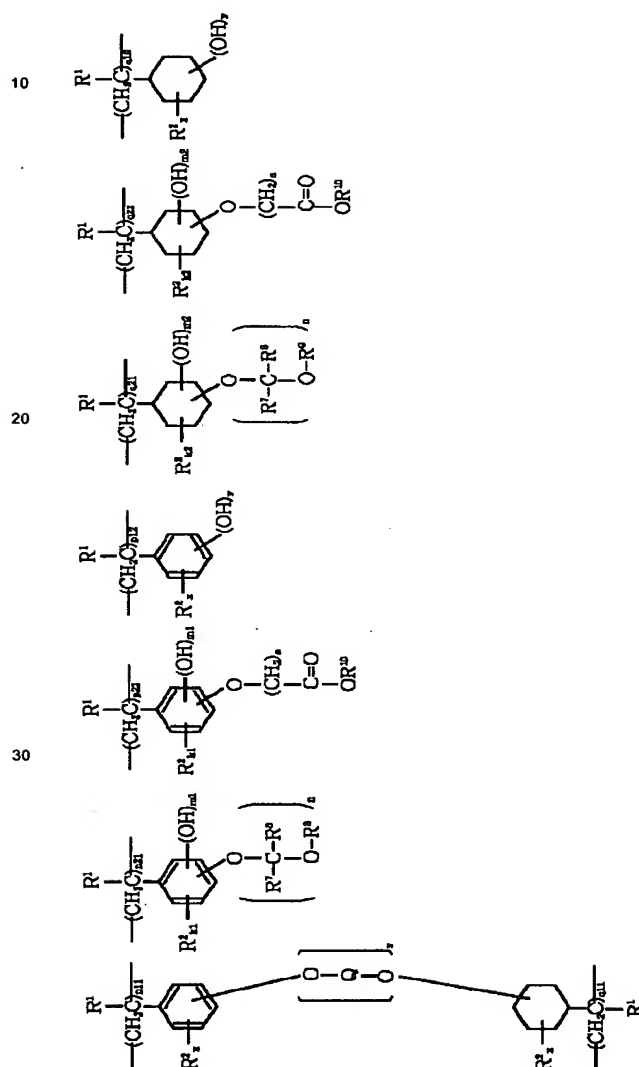
【0 1 2 3】
【化5 1】

71
(3b'-3)



【0124】
【化52】

72
(3b'-4)



【0125】上記式中、x、y、k1、m1、n1、k2、m2、n2、p11、p21、p22、p12、q11、q21、q22、q12、R1、R2、R7~R10、Qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。

【0126】上記式(6)の酸不安定基の導入方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。

【0127】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して

使用してもかまわない。

【0128】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の1モルに対して0.1~50モル%であることが好ましい。

【0129】反応温度としては0~100℃、好ましくは0~60℃である。反応時間としては0.2~100時間、好ましくは1~10時間である。

【0130】二炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジ-tert-アミル等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとしてはtert-ブトキシカルボニルメチルクロライド、tert-アミロキシカルボニルメチルクロライド、tert-ブトキシカルボニルメチルプロマイド、tert-ブトキシカルボニルエチルクロライド、エトキシエトキシカルボニルメチルクロライド、エトキシエトキシカルボニルメチルプロマイド、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチルクロライド、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチルプロマイド、テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチルクロライド、テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチルプロマイド等が挙げられ、トリアルキルシリルハライドとしてはトリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、ジメチル-tert-ブチルシリルクロライド等が挙げられる。

【0131】また、上記第1又は第2の方法により得られた一般式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の1モルに対して(p22+q22)モル%の3級アルキル化剤、オキソアルキル化合物を反応させ

て3級アルキル化又はオキソアルキル化することができる。

【0132】上記方法は、溶媒中において酸の存在下で行うことが好ましい。

【0133】反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0134】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の1モルに対して0.1~50モル%であることが好ましい。

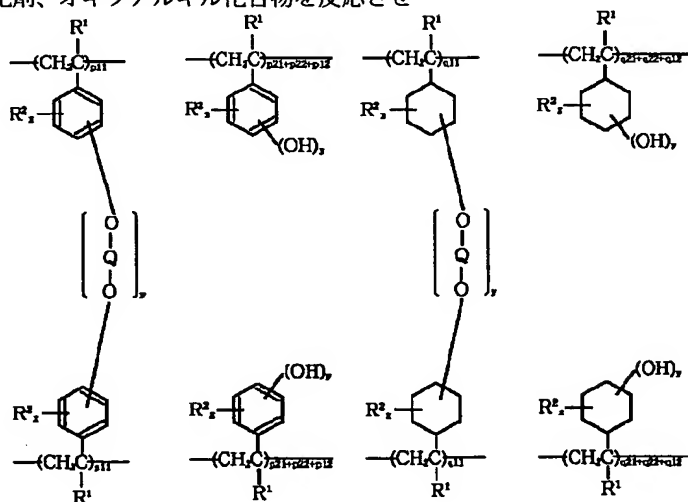
【0135】反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0136】3級アルキル化剤としてはイソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン等が挙げられ、オキソアルキル化合物としてはα-アンジェリカラクトン、2-シクロヘキセン-1-オン、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン等が挙げられる。

【0137】なお、一般式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物を経由せずに直接下記一般式(3c'-1)~(3c'-4)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に一般式(6)で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等を導入後、必要に応じて一般式(5)で示される酸不安定基を導入することもできる。

【0138】

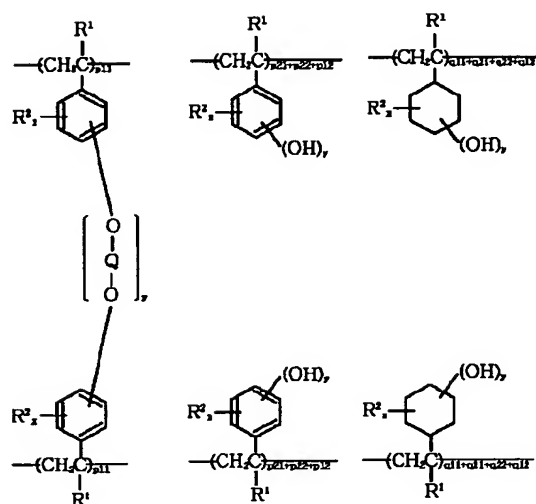
【化53】



(3c'-1)

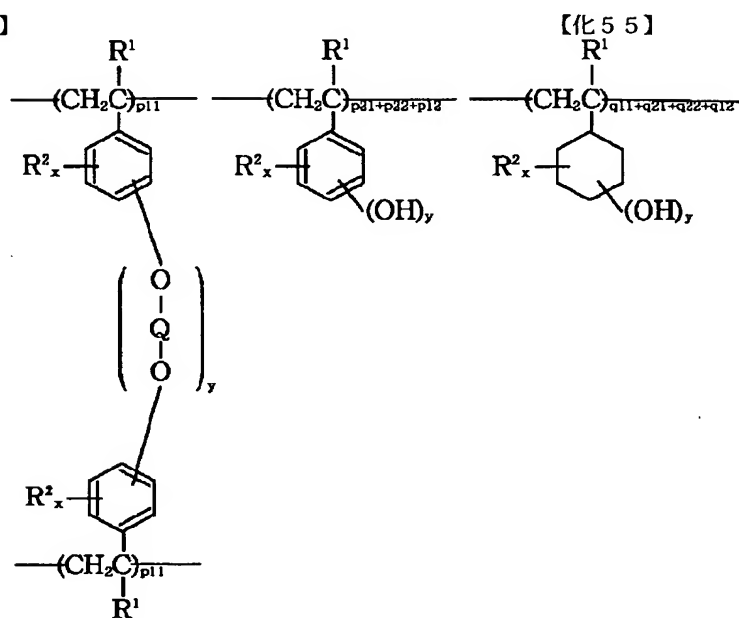
75

76



(3c' - 2)

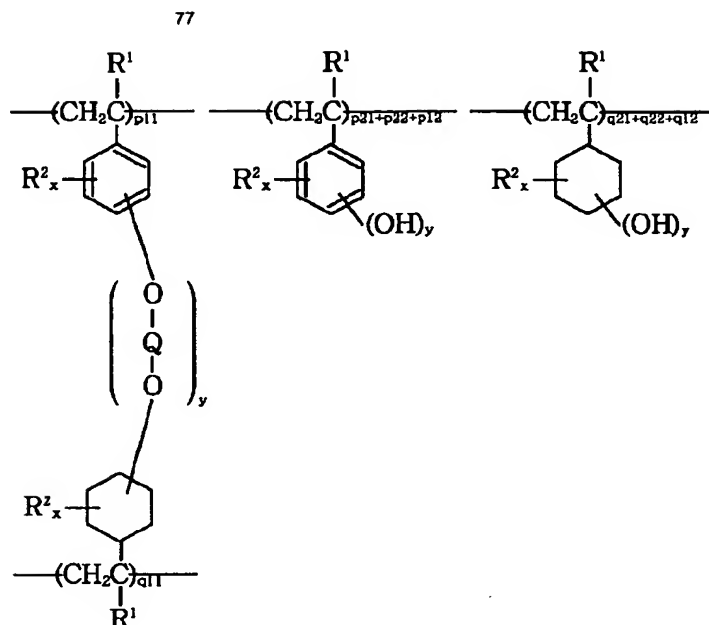
【0140】



(3c' - 3)

【0141】

【化56】

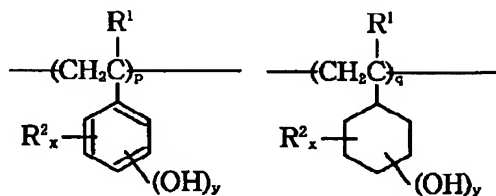


(式中、 R^1 、 R^2 、 Q 、 p_{11} 、 p_{12} 、 p_{21} 、 p_{22} 、 q_{11} 、 q_{12} 、 q_{21} 、 q_{22} 、 x 、 y は上記と同様の意味を示す。)

【0142】本発明の高分子化合物において、 R^3 の酸不安定基としては1種に限られず、2種以上を導入することができる。この場合、式(1')の高分子化合物の全水酸基1モルに対して $p_{21}+q_{21}$ モルの酸不安定基を上記のようにして導入した後、これと異なる酸不安定基を上記と同様の方法で $p_{22}+q_{22}$ モル導入することによって、かかる酸不安定基を2種又は適宜かかる操作を繰り返してそれ以上導入した高分子化合物を得ることができる。

【0143】本発明の高分子化合物は、化学増幅ボジ型レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物をベースポリマーとする下記化学増幅ボジ型レジスト材料を提供する。

[I]



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 p 、 q 、 x 、 y は上記と同様の意味を示す。)

【0146】[I I I] 更に、(E)：溶解制御剤を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

[I V] 更に、(F)：添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

[V] 更に、(G)：添加剤として分子内に $\equiv C-CO$ OHで示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

(A)：有機溶剤

(B)：ベース樹脂として(1)、(2)又は(3)の部分水素化高分子化合物

(C)：酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【0144】[I I] 更に、(D)：(B)成分とは別のベース樹脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する部分水素化高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はアルコール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000~300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

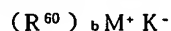
【0145】

【化57】

[V I] 更に、(H)：アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

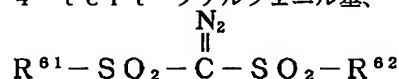
【0147】ここで、本発明で使用される(A)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチルー2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチルー3-メトキシブタノール、1

ーメトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の



(但し、 R^{60} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 b は2又は3である。)

【0151】 R^{60} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、



(但し、 R^{61} 、 R^{62} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0153】 R^{61} 、 R^{62} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル

中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0148】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂(上記(B)成分と(D)成分との合計量、以下同様)100部(重量部、以下同様)に対して200~1,000部、特に400~800部が好適である。

【0149】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(8)のオニウム塩、式(9)のジアゾメタン誘導体、式(10)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0150】

(8)

4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0152】

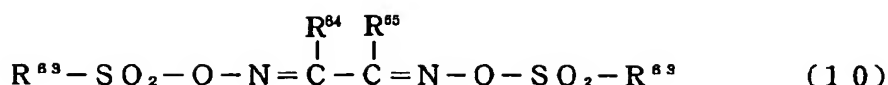
【化58】

(9)

基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0154】

【化59】



(但し、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 R^{64} 、 R^{65} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{64} 、 R^{65} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0155】 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{61} 、 R^{62} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{64} 、 R^{65} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0156】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンズルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンズルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシル

スルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)-α-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロ

ビルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロ
 パン等のβ-ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホ
 ン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導
 体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジ
 ル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジ
 ル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-
 トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2,
 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベ
 ンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニル
 オキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタ
 ルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イル
 ートシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシ
 イミド-イルートリフレート、5-ノルボルネン-2,
 3-ジカルボキシイミド-イルートシレート、5-ノル
 ボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-*n*-ブ
 チルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導
 体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリ
 フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン
 酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスル
 ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-
 tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トル
 エンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トル
 エンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフ
 ェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス
 (p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等の
 オニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、
 ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビ
 ス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス
 (n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブ

30

チルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチル
 スルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホ
 ニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)
 ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジ
 アゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-
 トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビ
 ス-o-(n-ブタンスルホニル)-α-ジメチルグリ
 オキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられ
 る。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を
 組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性
 向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム
 誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせ
 ることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能
 である。

【0157】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部
 に対して好ましくは0.5~15部、より好ましくは1
 ~8部である。0.5部より少ないと感度が悪い場合が
 あり、15部より多いとアルカリ溶解速度が低下するこ
 とによってレジスト材料の解像性が低下する場合があ
 り、またモノマー成分が過剰となるために耐熱性が低下
 する場合がある。

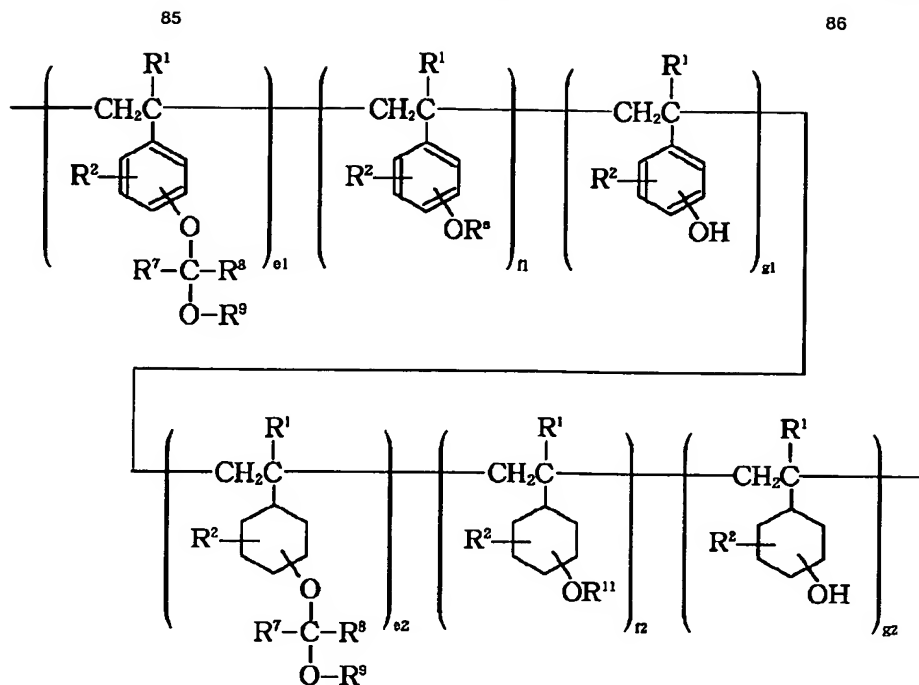
【0158】次に、(D)成分の上記(B)成分に係る
 架橋されている高分子化合物とは別のベース樹脂として
 は、特に下記一般式(11)で示される重量平均分子量
 が3,000~300,000の高分子化合物が好適に
 使用される。

【0159】

【化60】

40

50



【0160】上記式において、 R^1 、 R^2 、 $R^7 \sim R^9$ は上記と同様の意味を示し、 R^{11} は上記式(5)とは異なる酸不安定基であり、例えば上記式(6)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等である。

【0161】 e_1 、 f_1 、 e_2 、 f_2 はそれぞれ0又は正数であり、 e_1 、 f_1 、 e_2 、 f_2 が同時に0となる30 ことがあり、 g_1 、 g_2 は正数であり、 $e_1 + e_2 + f_1 + f_2 + g_1 + g_2 = 1$ である。これらの組成比は、好適には、 $0 \leq (e_1 + e_2) / (e_1 + f_1 + g_1 + e_2 + f_2 + g_2) \leq 0.5$ 、好ましくは $0.1 \leq (e_1 + e_2) / (e_1 + f_1 + g_1 + e_2 + f_2 + g_2) \leq 0.4$ 、 $0 \leq (f_1 + f_2) / (e_1 + f_1 + g_1 + e_2 + f_2 + g_2) \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq (f_1 + f_2) / (e_1 + f_1 + g_1 + e_2 + f_2 + g_2) \leq 0.2$ 、 $0.4 \leq (g_1 + g_2) / (e_1 + f_1 + g_1 + e_2 + f_2 + g_2) \leq 0.9$ 、好ましくは $0.6 \leq (g_1 + g_2) / (e_1 + f_1 + g_1 + e_2 + f_2 + g_2) \leq 0.8$ である。 $e_1 + e_2$ の全体($e_1 + f_1 + g_1 + e_2 + f_2 + g_2$ 、以下同様)に対する割合が0.5を超え、 $f_1 + f_2$ の全体に対する割合が0.5を超え、 $g_1 + g_2$ の全体に対する割合が0.9を超えるか、或いは $g_1 + g_2$ の全体に対する割合が0.4に満たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。 $e_2 + f_2 + g_2$ の全体に対する割合が0.5を超えると水素添加樹脂がアルカリ不溶性になるので、レジスト用のベース樹脂と

しては不適當である。また $e_2 + f_2 + g_2$ が低すぎると水素添加による性能向上効果が小さくなる。 e_1 、 f_1 、 g_1 、 e_2 、 f_2 、 g_2 はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

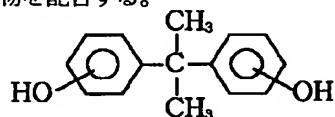
【0162】このような高分子化合物は、重量平均分子量が3,000～300,000、好ましくは5,000～30,000である必要がある。重量平均分子量が3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、300,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が悪くなる。

【0163】更に、この(D)成分のベース樹脂においても、分子量分布(M_w/M_n)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があります、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0～2.5、特に1.0～1.5の狭分散であることが好ましい。

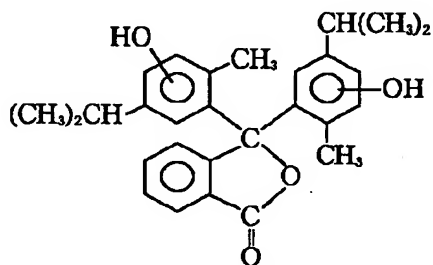
【0164】なお、(D)成分のベース樹脂の配合量と(B)成分のベース樹脂(架橋されている高分子化合物)との配合割合は、0:100～90:10の重量比が好ましく、特に0:100～50:50が好適である。上記(D)成分のベース樹脂の配合量が上記重量比

より多いと、(B)成分のベース樹脂（架橋されている高分子化合物）による所望の効果が得られない場合がある。

【0165】本発明のレジスト材料には、更に(E)成分として溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。



(i)



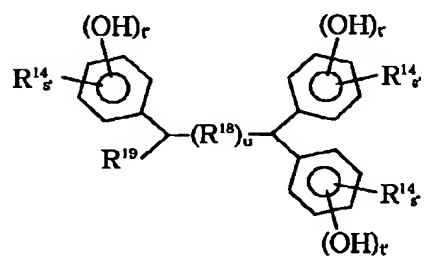
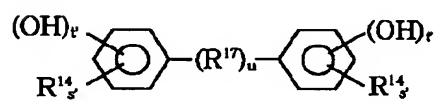
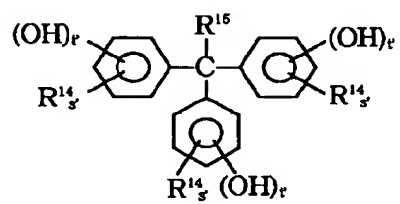
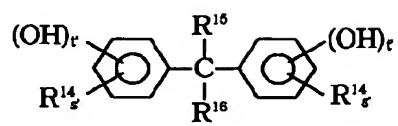
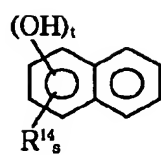
(ii)

【0169】

【化62】

89

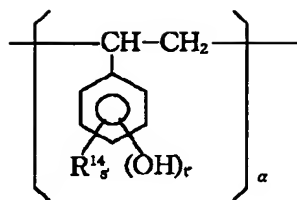
90



【0170】

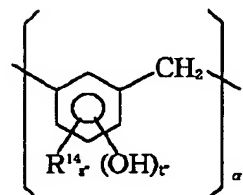
【化63】

91

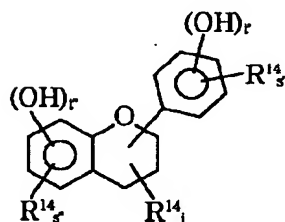


92

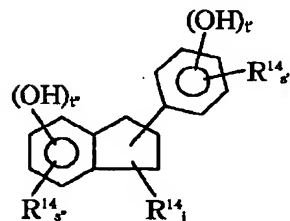
(viii)



(ix)



(x)



(xi)

(但し、式中 R^{14} 、 R^{15} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{16} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $(R^{20})_n-COOH$ であり、 R^{17} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{18} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{19} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 R^{20} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 j は0～5の整数であり、 u 、 h は0又は1である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(viii)、(ix)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

30

【0171】上記式中 R^{14} 、 R^{15} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{16} としては、例えば R^{14} 、 R^{15} と同様なもの、あるいは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 R^{17} としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{18} としては、例えばメチレン基、あるいは R^{17} と同様なもの、 R^{19} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

40

【0172】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(5)で示される基、一般式(6)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等が挙げられる。

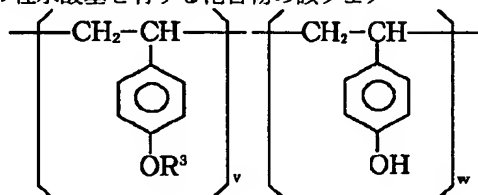
【0173】上記フェノール性水酸基を酸不安定基で部分置換した化合物(溶解制御剤)の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは5～50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種

50

以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0174】なお、上記のような溶解制御剤はフェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0175】本発明のレジスト材料は、上記溶解制御剤の代わりに又はこれに加えて別の溶解制御剤として重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノ



(但し、式中R³は酸不安定基を示し、v、wはそれぞれ $0 \leq v/(v+w) \leq 0.6$ を満足する数である。)

【0178】ここで、上記溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(5)で示される基、上記一般式(6)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0179】上記別の溶解制御剤の配合量は、上記溶解制御剤と合計した溶解制御剤全体としてベース樹脂100部に対し0~50部、特に0~30部、好ましくは1部以上用いるような範囲であることが好ましい。

【0180】なお、上記のような別の溶解制御剤は、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0181】更に、本発明のレジスト材料には、(F)成分として塩基性化合物を配合することができる。

【0182】この(F)添加剤として配合される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0183】このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

ール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%以上60%以下の割合で部分置換した化合物を配合することができる。

【0176】この場合、かかる酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分置換された化合物としては、下記一般式(12)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が1,000を超え3,000以下である化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましい。

【0177】

【化64】

(12)

【0184】具体的には、第1級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第2級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第3級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0185】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベン

ジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-（1-エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン

誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0186】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、2-（2-ヒドロキシエチル）ピリジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、1-〔2-（2-ヒドロキシエチル）エチル〕ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-（2-ヒドロキシエチル）ピロリジン、1-（2-ヒドロキシエチル）-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシクロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-（2-ヒドロキシエチル）フタルイミド、N-（2-ヒドロキシエチル）イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0187】更に、下記一般式（13）及び（14）で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0188】

【化65】



10

20

30

40

40

50

〔I群〕下記一般式(15)～(24)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{21}-COOH$ (R^{21} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv C-COOH$ で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D)=0.1\sim$

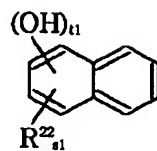
1. 0である化合物。

【0197】

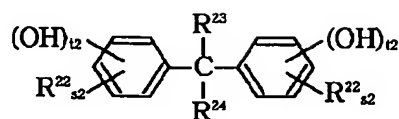
〔I群〕 下記一般式(25)、(26)で示される化合物。

【化66】

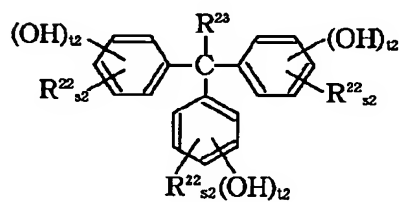
〔I群〕



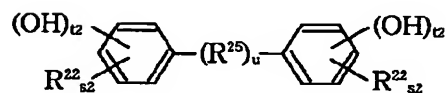
(15)



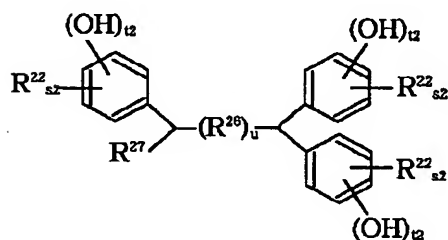
(16)



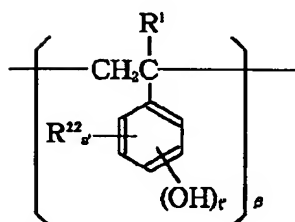
(17)



(18)



(19)

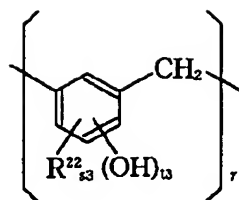


(20)

【0198】

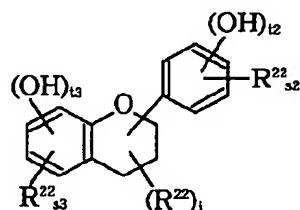
【化67】

101

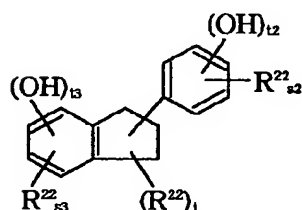


102

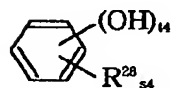
(21)



(22)



(23)



(24)

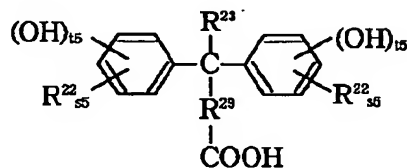
(但し、式中 R^1 は水素原子又はメチル基であり、
 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ水素原子又は炭素数 1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、
 R^{24} は水素原子又は炭素数 1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{29})_h-COOR'$ 基 (R' は水素原子又は $-R^{29}-COOH$) であり、
 R^{25} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、炭素数 6~10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、
 R^{26} は炭素数 1~10 のアルキレン基、炭素数 6~10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、
 R^{27} は水素原子又は炭素数 1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、
 R^{28} は水素原子又は炭素数

[II群]

1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{29}-COOH$ 基である。 R^{29} は炭素数 1~10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。 j は 0~5 の整数であり、 u 、 h は 0 又は 1 である。 s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 はそれぞれ $s_1+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ 、 $s_4+t_4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。 β は式 (20) の化合物を重量平均分子量 1,000~5,000 とする数、 γ は式 (21) の化合物を重量平均分子量 1,000~10,000 とする数である。)

【0199】

【化68】



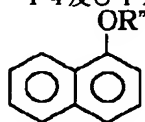
(25)



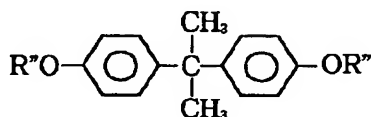
(26)

(R^{22} 、 R^{23} 、 R^{29} は上記と同様の意味を示す。 s_5 、 t_5 は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。)

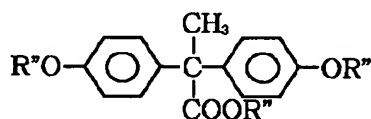
【0200】上記 (G) 成分として、具体的には下記一般式 VII-1~14 及び IX-1~6 で示される化



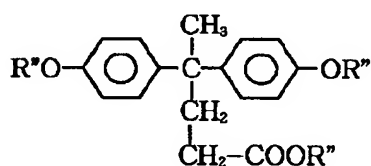
[VII-1]



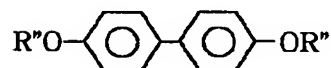
[VII-2]



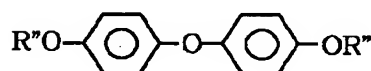
[VII-3]



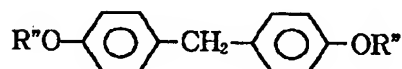
[VII-4]



[VII-5]



[VII-6]



[VII-7]

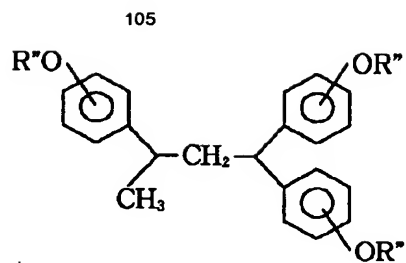
【0202】

【化70】

合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

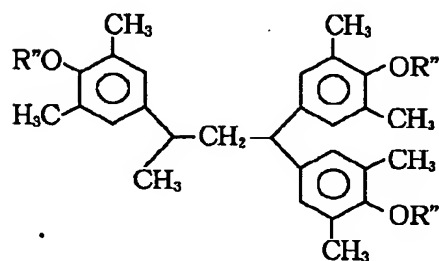
【0201】

【化69】

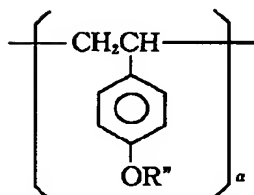


106

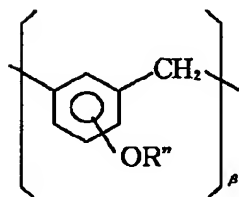
[VII-8]



[VII-9]



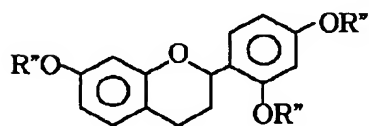
[VII-10]



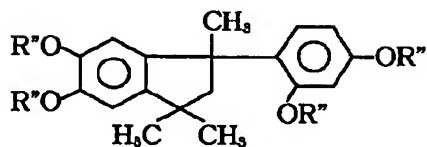
[VII-11]

【0203】

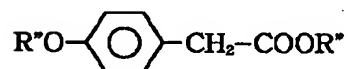
【化71】



[VII-12]



[VII-13]



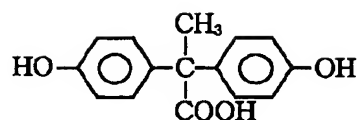
[VII-14]

(但し、R'' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、
各化合物においてR'' の10～100モル%はCH₂C
OOH基である。α、βは上記と同様の意味を示す。)

【0204】

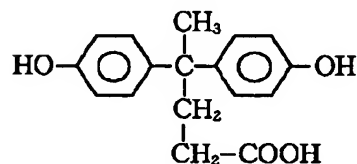
【化72】

107

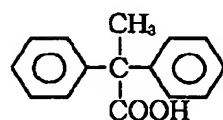


108

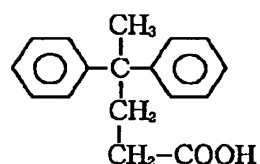
[IX-1]



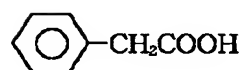
[IX-2]



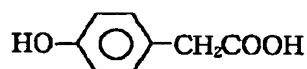
[IX-3]



[IX-4]



[IX-5]

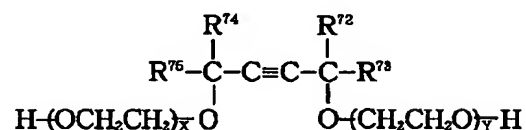
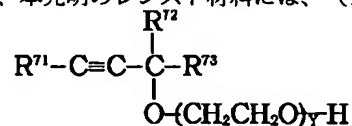


[IX-6]

【0205】なお、上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0206】上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物の添加量は、ペース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは1～3部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0207】更に、本発明のレジスト材料には、(H)



(式中、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を

成分としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

【0208】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(27)、(28)で示されるものを好適に使用することができる。

【0209】

【化73】

満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ である。)

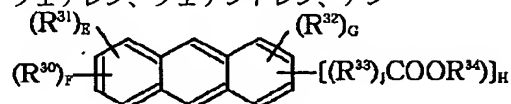
【0210】アセチレンアルコール誘導体として好まし

くは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

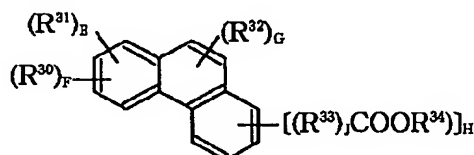
【0211】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0212】更に、本発明のレジスト材料には、(1)成分の紫外線吸収剤として波長248nmでのモル吸光率が10,000以下の化合物を配合することができる。

【0213】具体的には、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ペプタレン、ビフェニレン、インダ



(29)



(30)

(式中、 $R^{30} \sim R^{32}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 R^{33} は酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、 R^{34} は酸不安定基である。 J は0又は1である。 E, F, G はそれぞれ0又は1~9の整数、 H は1~10の正の整数で、かつ $E + F + G + H \leq 10$ を満足する。)

【0215】更に詳しくは、上記式(29)、(30)において、 $R^{30} \sim R^{32}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、直鎖状又は分岐状のアルキル基として

トラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタレン、プレリアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、ベンゾフェナントリレン、アントラキノン、アントロンベンズアントロン、2,7-ジメトキシナフタレン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントセラン、9,10-ジメチルアントラセン、9-エトキシアントラセン、1,2-ナフトキノン、9-フルオレン、下記一般式(29)、(30)等の縮合多環炭化水素誘導体、チオキサンテン-9-オン、チアントレン、ジベンゾチオフェン等の縮合複素環誘導体、2,3,4-トリビトロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、スクエアル酸、ジメチルスクエアレート等のスクエアル酸誘導体等が挙げられる。

【0214】

【化74】

は、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数1~10のものが好適であり、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1~8のものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基としては、例えばメトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-*tert*-ブトキシエチル基等の炭素数2~10のものが好適であり、中でもメトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロ

ポキシエチル基等が好ましい。直鎖状又は分岐状のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基のような炭素数2～4のものが好適である。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基のような炭素数6～14のものが好適である。

【0216】R³³は酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。なお、式中のJは0又は1であり、Jが0の場合は-R³³-結合部は単結合となる。

【0217】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えばメチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、sec-ブチレン基、-CH₂O-基、-CH₂CH₂O-基、-CH₂OCH₂-基のような炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、-CH₂O-基、-CH₂CH₂O-基がより好ましく用いられる。

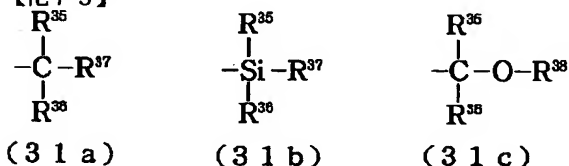
【0218】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば1,4-シクロヘキシレン基、2-オキサシクロヘキサン-1,4-イレン基、2-チアシクロヘキサン-1,4-イレン基のような炭素数5～10のものが挙げられる。

【0219】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基としては、例えばo-フェニレン基、p-フェニレン基、1,2-キシレン-3,6-イレン基、トルエン-2,5-イレン基、1-クメン-2,5-イレン基のような炭素数6～14のもの、あるいは-CH₂Ph-基、-CH₂PhCH₂-基、-OCH₂Ph-基、-OCH₂PhCH₂O-基(Phはフェニレン基)等の炭素数6～14のアリルアルキレン基が挙げられる。

【0220】また、R³⁴は酸不安定基であるが、ここでいう酸不安定基とはカルボキシル基を酸の存在下で分解し得る1種以上の官能基で置換したものを意味し、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り特に限定されるものではないが、特に下記一般式(31a)、(31b)、(31c)で示される基が好ましい。

【0221】

【化75】



(式中、R³⁵～R³⁸はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよいが、R³⁵～R³⁸の全てが水素原子であってはならない。また、R³⁵とR³⁶は互いに結合して環を形成していてもよい。R³⁸は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよい。また、R³⁸はR³⁵と結合して環を形成していてもよい。)

【0222】この場合、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、直鎖状又は分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルケニル基、アリール基としては、上記R³⁰～R³²と同様のものを例示することができる。

【0223】また、式(31a)においてR³⁵とR³⁶が互いに結合して形成される環としては、例えばシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基、3-オキソシクロヘキシリデン基、3-オキソ-4-オキサシクロヘキシリデン基、4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4～10のものが挙げられる。

【0224】また、式(31b)においてR³⁵とR³⁶が互いに結合して形成される環としては、例えば1-シラシクロヘキシリデン基、1-シラシクロペンチリデン基、3-オキソ-1-シラシクロペンチリデン基、4-メチル-1-シラシクロペンチリデン基等の炭素数3～9のものが挙げられる。

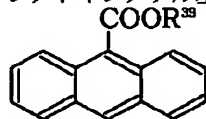
【0225】更に、式(31c)においてR³⁸とR³⁵が互いに結合して形成される環としては、例えば2-オキサシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロペンチリデン基、2-オキソ-4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4～10のものが挙げられる。

【0226】ここで、上記式(31a)で表わされる基としては、例えばtert-アミル基、1,1-ジメチルエチル基、1,1-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基等の炭素数4～10の3級アルキル基のほか、1,1-ジメチル-3-オキソブチル基、3-オキソシクロヘキシル基、1-メチル-3-オキソ-4-オキサシクロヘキシル基などの3-オキソアルキル基が好適である。

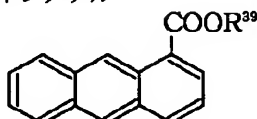
【0227】上記式(31b)で表わされる基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基等の炭素数3～10のトリアルキルシリル基が好適である。

【0228】上記式(31c)で表わされる基としては、例えば1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル

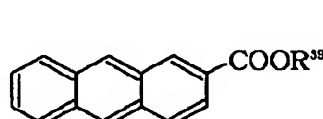
基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-エトキシイソブチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-tert-ペントキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2-n-ブトキシエトキシ)エチル基、1-(2-エチルヘキシル)オキシエチル基、1-{4-(アセトキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル基、1-{4-(tert-ブトキシカルボニルオキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシプロピル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル



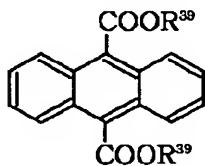
(32a)



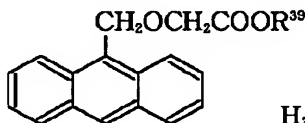
(32b)



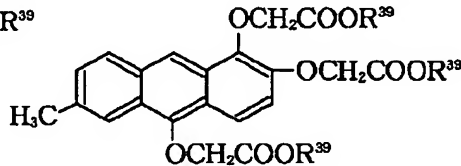
(32c)



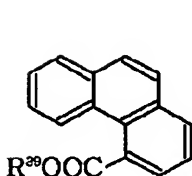
(32d)



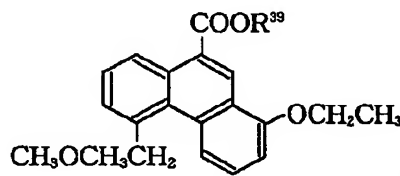
(32e)



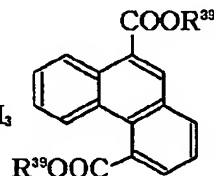
(32f)



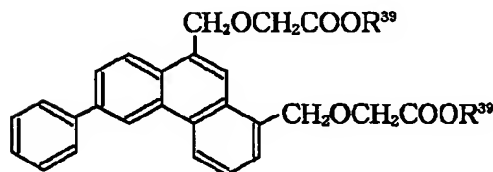
(32g)



(32h)



(32i)



(32j)

(式中、R³⁹はR³と同様の酸不安定基である。)

【0232】また、紫外線吸収剤としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-

50

基、2-テトラヒドロフランニル基、2-テトラヒドロピラニル基等の炭素数2~8のものが好適である。

【0229】なお、上記式(29)、(30)において、E、F、Gはそれぞれ0又は1~9の正の整数、Hは1~10の正の整数で、E+F+G+H≤10を満足する。

【0230】上記式(29)、(30)の化合物の好ましい具体例としては、下記(32a)~(32j)で示される化合物等が挙げられる。

【0231】

【化76】

tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシド、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-

tert-ブトキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(1-エトキシプロポキシ)フェニル]スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジアジド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフェナントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドと2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアジド基含有化合物等を用いることもできる。

【0233】紫外線吸収剤として好ましくは、9-アントラセンカルボン酸tert-ブチル、9-アントラセンカルボン酸tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸tert-テトラヒドロピラニル、9-アントラセンカルボン酸tert-テトラヒドロフラニル、ナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの部分エステル化合物等を挙げることができる。

【0234】上記(I)成分の紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して0~10部、より好ましくは0.5~10部、更に好ましくは1~5部であることが好ましい。

【0235】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0236】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物などが挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0237】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料を使

用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.5~2.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、1~5分間、好ましくは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャー(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0238】

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。従って、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、これらの特性より、特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0239】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0240】[合成例1]部分水素添加高分子化合物の合成

ポリヒドロキシスチレン500gとエタノール4,500gをオートクレーブに仕込み、重量平均分子量11,000、分子量分布の指標であるMw/Mn=1.4のポリヒドロキシスチレンを溶解させた。次いで、ラネーNi触媒を40g添加し、系内を窒素置換した後、水素圧を50kg/cm²かけ、その後40℃、5時間水素添加反応を行った。反応後の溶液から触媒を濾別し、反

応溶液を水 50 L に投入して白色固体を析出させた。これを濾別し、アセトン 2,000 g に溶解させ、水 50 L に投入して白色固体を析出させた。これを濾別し、真空乾燥させた。収率は 95% であった。得られたポリマーの NMR 測定を行ったところ、水素添加率は 15% であった。

【0241】[合成例 2] 合成例 1 と同様な方法により水素添加率 28% の部分水素化ポリヒドロキシスチレンを得た。

【0242】[合成例 3] 合成例 1 において、ポリヒドロキシスチレンをポリ-3,4-ジヒドロキシスチレンに変えた以外は合成例 1 と同様な方法により水素添加率 19% の部分水素化ポリヒドロキシスチレンを得た。

【0243】[合成例 4] 2 L のフラスコに合成例 1 で得られた部分水素化高分子化合物 100 g をジメチルホルムアミド 1,000 ml に溶解させ、触媒量の p-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃ で攪拌しながらエチルビニルエーテル 30 g、トリエチレングリコールジビニルエーテル 2 g を添加した。1 時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水 10 L に中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン 500 ml に溶解させ、水 10 L に滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、NMR から高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の 21%、アルコール性水酸基の水素原子の 6% がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の 2%、アルコール性水酸基の水素原子の 1% が架橋されたことが確認された (Polym. 1)。得られた高分子化合物の T_g は 140℃ であった。この高分子化合物の膜厚 1 μm での波長 248 nm の光の透過率を、高分子化合物のエトキシプロパノール溶液を石英ウエハー上にスピンコートし、100℃、1 分間溶媒を乾燥したサンプルについて、紫外分光器を用いて透過法により測定したところ、65% であった。

【0244】[合成例 5] 2 L のフラスコに合成例 1 で得られた部分水素化高分子化合物 100 g をジメチルホルムアミド 1,000 ml に溶解させ、触媒量の p-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃ で攪拌しながらエチルビニルエーテル 30 g、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル 2 g を添加した。1 時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水 10 L に中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン 500 ml に溶解させ、水 10 L に滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、NMR から高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の 21%、アルコール性水酸基の水素原子の 6% がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の 2%、アルコール性水酸基の水素原子の 1% が架橋されたことが確認された。

【0245】更に、得られた部分架橋化された高分子化

合物 50 g をピリジン 500 ml に溶解させ、45℃ で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル 7 g を添加した。1 時間反応させた後、水 3 L に反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン 500 ml に溶解させ、水 2 L に滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式 (Polym. 2) で示される構造を有し、NMR から高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の 21%、アルコール性水酸基の水素原子の 6% がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の架橋率は 2%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は 1%、フェノール性水酸基の水素原子の tert-ブトキシカルボニル化率は 4%、アルコール性水酸基の水素原子の tert-ブトキシカルボニル化率は 4% であった。

【0246】[合成例 6] 2 L のフラスコに合成例 1 で得られた部分水素化高分子化合物 50 g をジメチルホルムアミド 500 ml に溶解させ、触媒量の p-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃ で攪拌しながらエチルビニルエーテル 27 g、化合物 (II-5) 6.8 g を添加した。1 時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水 10 L に中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン 250 ml に溶解させ、水 5 L に滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、下記示性式 (Polym. 3) で示される構造を有し、NMR から高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の 19%、アルコール性水酸基の水素原子の 5% がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の 8%、アルコール性水酸基の水素原子の 2% が架橋されたことが確認された。

【0247】[合成例 7~10] ベース樹脂を合成例 2 で得られた高分子化合物に変えた以外は合成例 4~6 と同様な方法により下記示性式 (Polym. 4~7) で示されるポリマーを得た。

【0248】[合成例 11] 2 L のフラスコに合成例 1 で得られた部分水素化高分子化合物 100 g をテトラヒドロフラン 900 g に溶解させ、触媒量のメタンスルホン酸を添加した後、30℃ で攪拌しながらエチル-1-プロペニルエーテル 28.2 g を添加し、3 時間反応させた後、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル 3.8 g を添加した。0.5 時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し 6 回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20 L の純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で 2 回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、下記示性式 (Polym. 8) で示される構造を有し、NMR から高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の 21%、アルコール性水酸基の水素原子の 5% がエトキシプロピル化され、フェノール性水酸基の水素原子の

架橋率は4.5%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は1%であることが確認された。

【0249】[合成例12] 2Lのフラスコに合成例1で得られた部分水素化高分子化合物100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、触媒量のメタンスルホン酸を添加した後、30℃で攪拌しながらエチル-1-プロペニルエーテル28.2gを添加し、3時間反応させた後、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル2.5gを添加した。0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、下記示性式(Polym. 8)で示される構造を有し、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の21%、アルコール性水酸基の水素原子の5%がエトキシプロピル化され、フェノール性水酸基の水素原子の架橋率は4.5%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は0%であることが確認された。

【0250】更に、得られた部分架橋化された高分子化合物50gをピリジン500mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル7gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン50mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Polym. 9)で示される構造を有し、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の21%、アルコール性水酸基の水素原子の5%がエトキシプロピル化され、フェノール性水酸基の水素原子の架橋率は2%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は0%、フェノール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は4%、アルコール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は4%であった。

【0251】[合成例13] 合成例8で得られたポリマー50gをピリジン300gに溶解させ、40℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル4.5gを添加した。1時間反応させた後、水10Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン200mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Polym. 10)で示される構造を有し、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の16%、アルコール性水酸基の水素原子の5%がエトキシプロピル化され、フェノール性水酸基の水素原子の架橋率は4%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は1.5%、フェノール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は3%、アルコール性水酸基

の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は4%であることが確認された。

【0252】[合成例14] 2Lのフラスコに合成例1で得られた部分水素化高分子化合物100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、触媒量のメタンスルホン酸を添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル24.0gを添加し、1時間反応させた後、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加した。0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、下記示性式(Polym. 11)で示される構造を有し、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の24%、アルコール性水酸基の水素原子の7%がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の架橋率は4%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は1.5%であることが確認された。

【0253】[合成例15] 2Lのフラスコに合成例1で得られた部分水素化高分子化合物100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル16.4gを添加し、1時間反応させた後、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加した。0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。

【0254】更に、得られた部分架橋化された高分子化合物50gをピリジン500mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル4.5gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン50mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Polym. 12)で示される構造を有し、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の15%、アルコール性水酸基の水素原子の3%がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の架橋率は4%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は1.5%、フェノール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は3%、アルコール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は2%であった。

【0255】[合成例16] 2Lのフラスコに合成例1で得られた部分水素化高分子化合物100gをジメチル

ホルムアミド1, 000mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル2gを添加した。1時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の架橋率は2%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は1%であった。

【0256】更に、得られた部分架橋化された高分子化合物50gをピリジン500mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル7gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Poly. 13)で示される構造を有し、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の架橋率は2%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は1%、フェノール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は4%、アルコール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は4%であった。

【0257】【合成例17】2Lのフラスコに合成例1で得られた部分水素化高分子化合物100gをジメチルホルムアミド1, 000mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル18g、示性式(I-22)で示されるトリビニルエーテル化合物4gを添加した。1時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の14%、アルコール性水酸基の水素原子の6%がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の3%、アルコール性水酸基の水素原子の1%が架橋されたことが確認された。

【0258】更に、得られた部分架橋化された高分子化合物50gをピリジン500mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル7gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン5

0mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Poly. 14)で示される構造を有し、NMRから高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子の14%、アルコール性水酸基の水素原子の6%がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の架橋率は3%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は1%、フェノール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は2%、アルコール性水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は2%であった。

【0259】【比較合成例1】合成例4の部分水素化ポリヒドロキシスチレンをポリヒドロキシスチレンに変えた以外は合成例4と同様に行い、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の27%がエトキシエチル化され、3%が架橋されたポリヒドロキシスチレン誘導体を得た(Poly. 15)。この高分子化合物の膜厚1μmでの波長248nmの光の透過率を、ポリヒドロキシスチレン誘導体のエトキシプロパノール溶液を石英ウエハー上にスピンコートし、100℃、1分間溶媒を乾燥させたサンプルについて、紫外分光器を用いて透過法により測定したところ、35%であった。

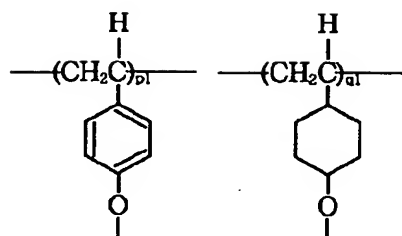
【0260】【比較合成例2】2Lのフラスコに部分水素化ポリヒドロキシスチレン(Maruka Lyncur(登録商標)PHM-C、Mw=4,500、Mw/Mn=2、水素添加率約10%)48gをテトラヒドロフラン460mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、10℃で攪拌しながらテトラヒドロフラン80ml中tert-ブチルビニルエーテル20gをゆっくり1滴づつ添加した。その後、室温で5時間反応させた後、水/エタノール混合液10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン250mlに溶解させ、水5Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、NMRから下記示性式(Poly. 16)で示される構造を有し、高分子化合物のフェノール性水酸基の32%、アルコール性水酸基の水素原子の5%がエトキシエチル化され、フェノール性水酸基の水素原子の架橋率は1%、アルコール性水酸基の水素原子の架橋率は2%であった。得られた高分子化合物のTgは113℃であった。

【0261】

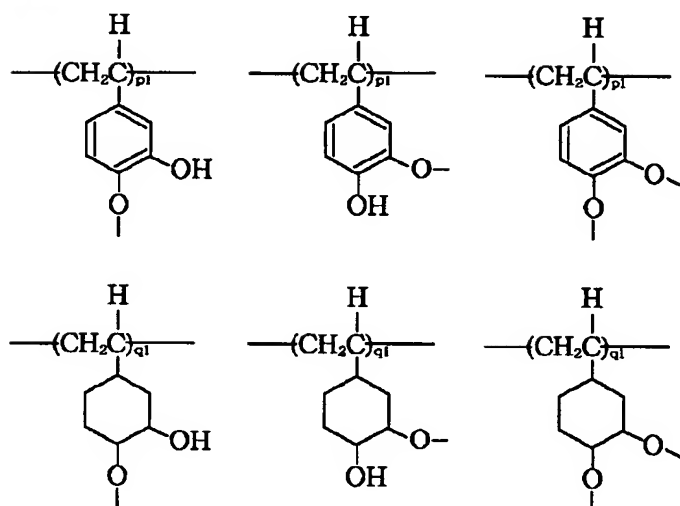
【化77】

123

124

U₁

(Polym.1~14)

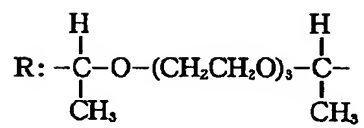
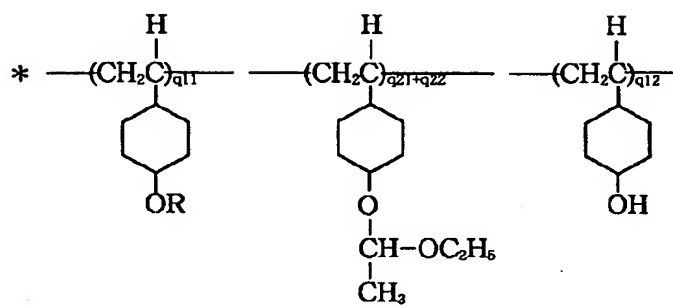
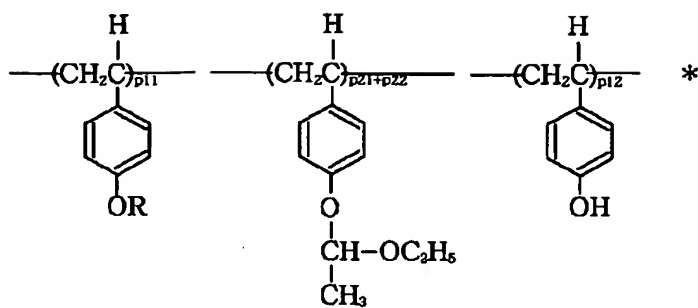
U₂

なお、下記示性式において、Polym. 15~20は
比較のために挙げたものである。

【0262】
【化78】

125

126

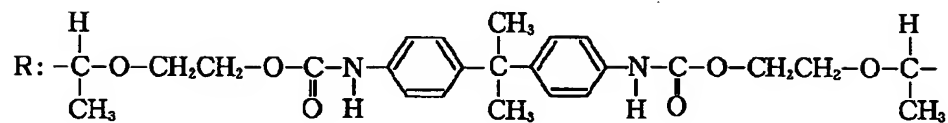
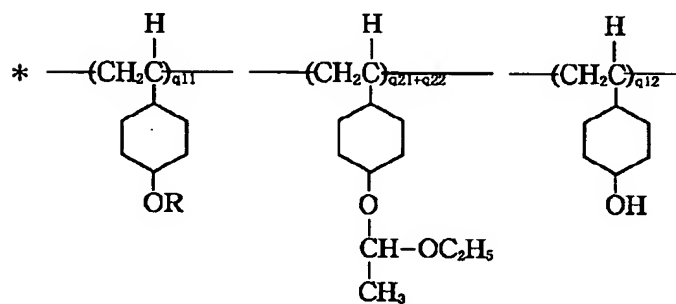
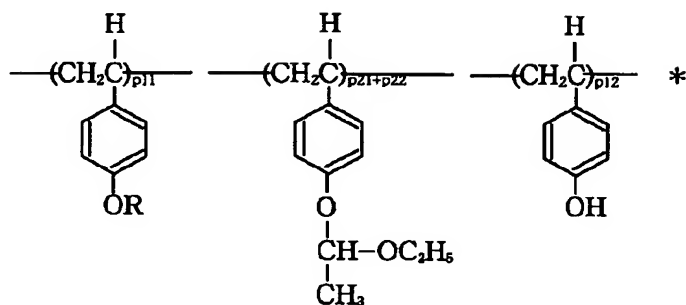
Polym.1

【0263】

【化79】

$$\begin{array}{ccccccc}
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{p11}\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OR} \end{array} & \text{---} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{p21}\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH-OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} & \text{---} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{p22}\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{OC(CH}_3)_3 \end{array} & \text{---} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{p12}\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OH} \end{array} * \\
 \\
 * \text{---} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{q11}\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ | \\ \text{OR} \end{array} & \text{---} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{q21}\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH-OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} & \text{---} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{q22}\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{OC(CH}_3)_3 \end{array} & \text{---} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{q12}\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \\
 \\
 \text{R: } & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---C---O---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} & \text{---} & \text{C}_6\text{H}_{10} & \text{---} & \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---O---C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} & \text{---} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}
 \end{array}$$

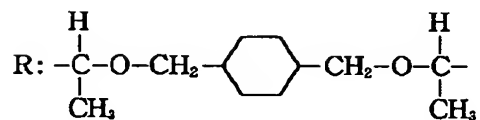
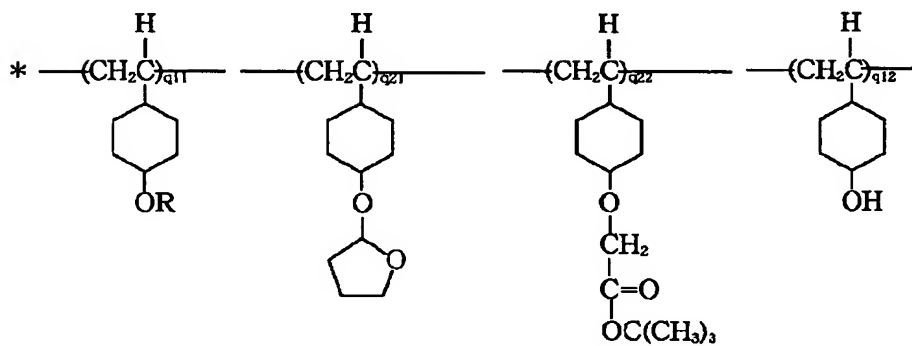
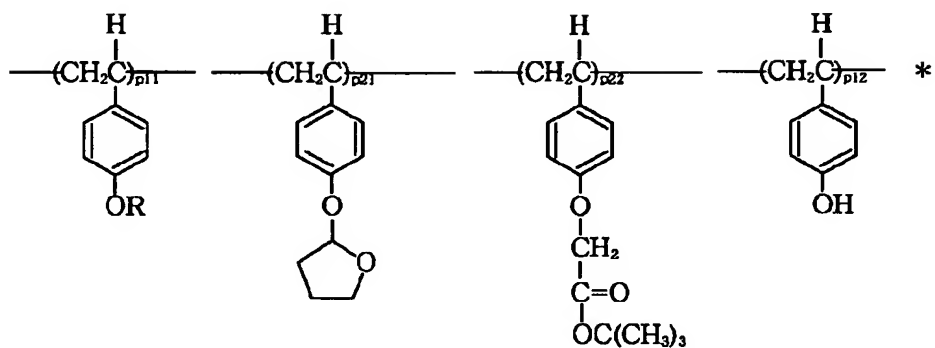
【化80】



【化8 1】

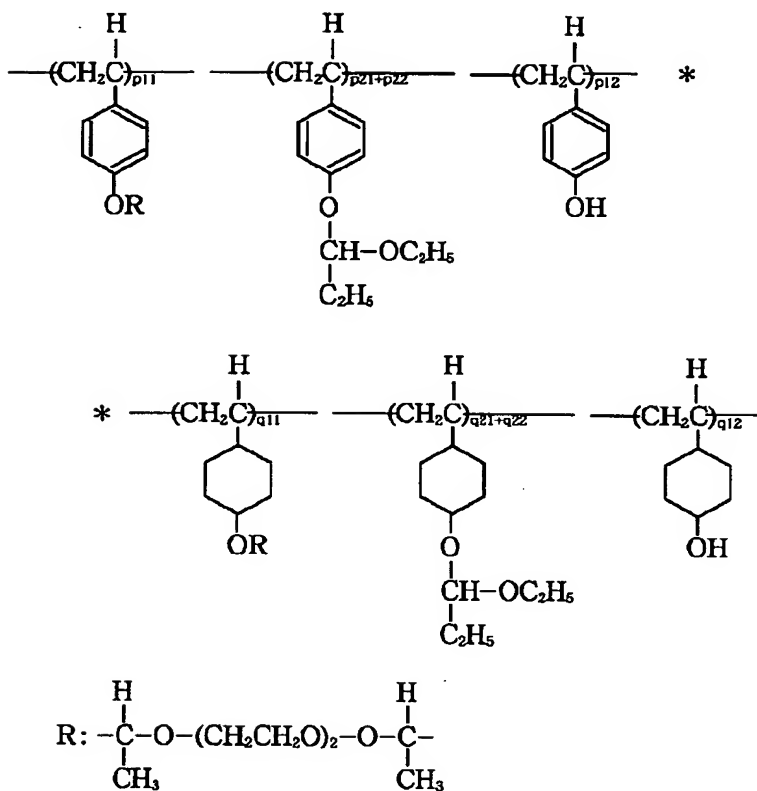
131

132

Polym.4

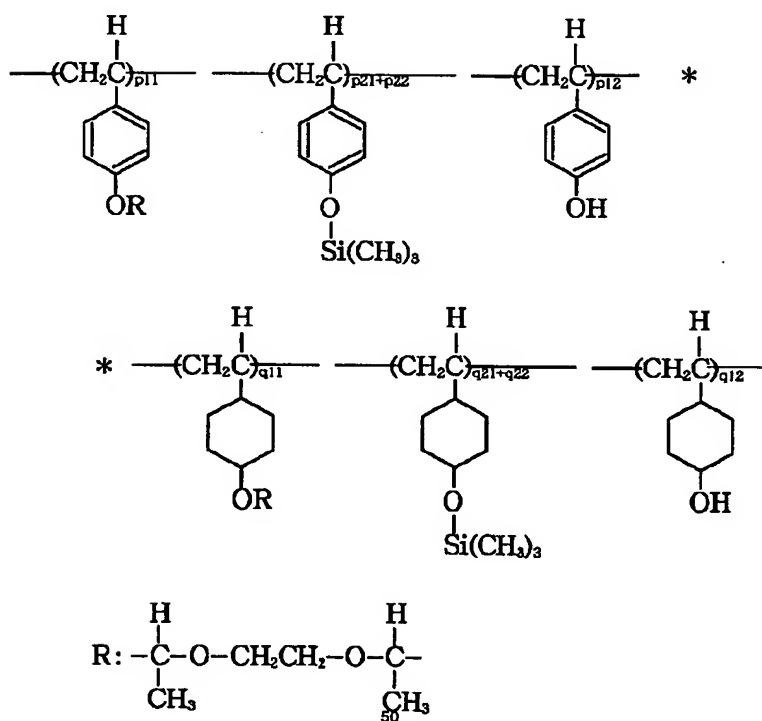
【0266】

30 【化82】

Polym.5

【0267】

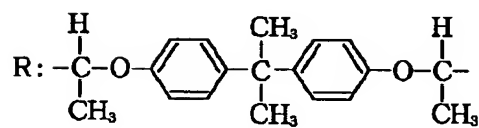
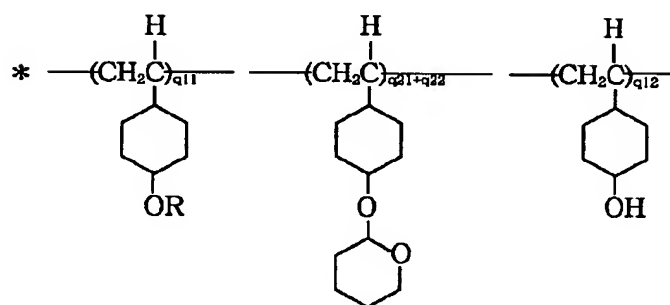
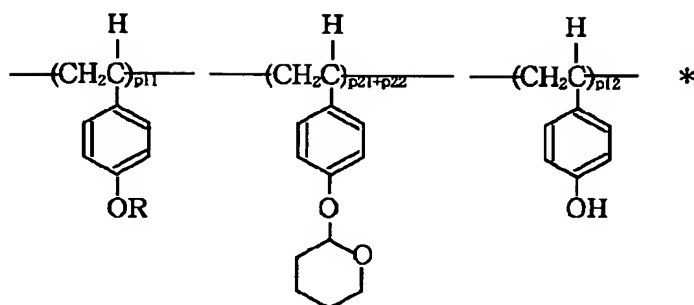
【化83】

Polym.6

【0268】

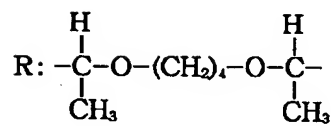
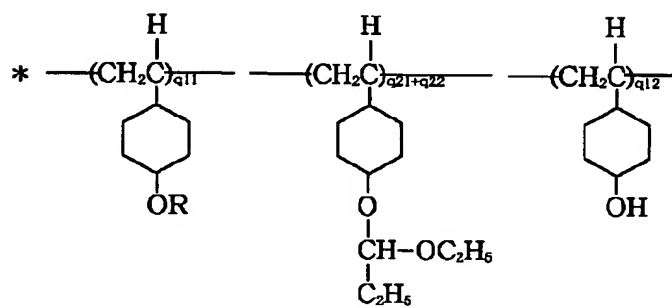
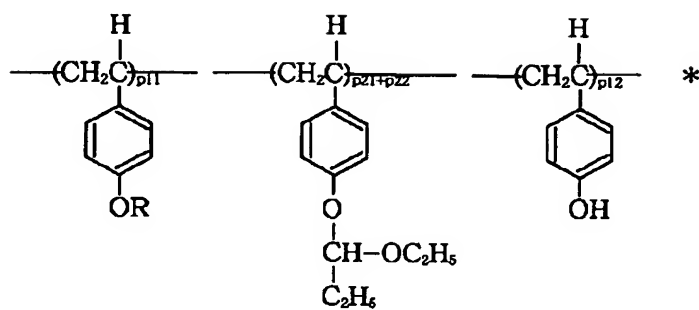
Polym.7

【化84】



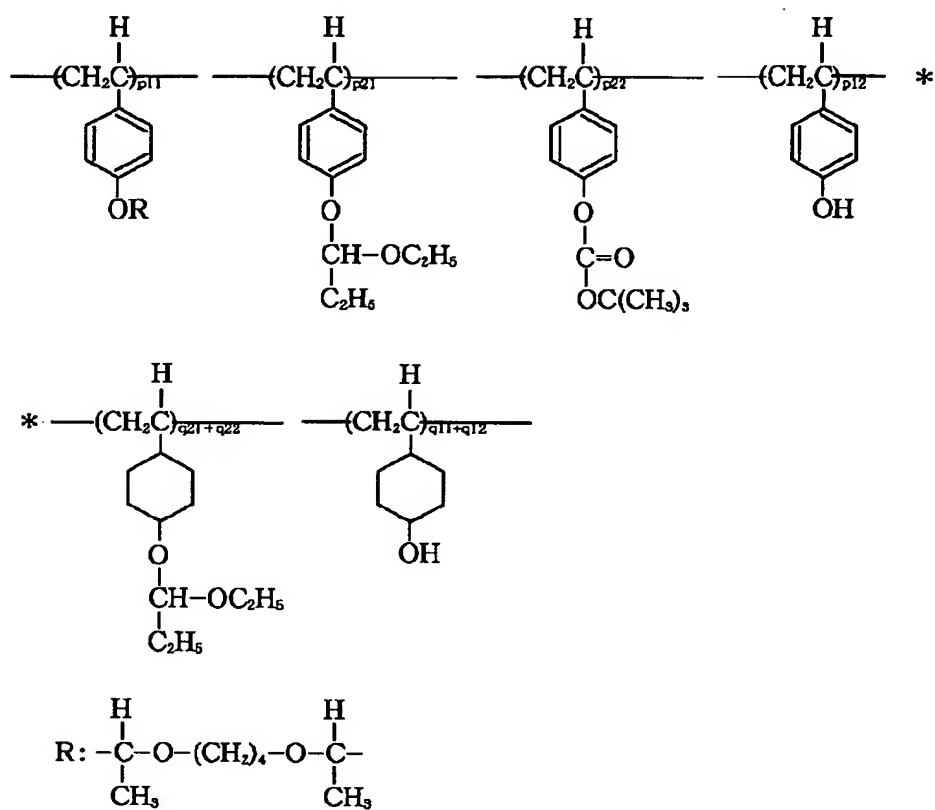
【0269】

【化85】

Polym.8

【0270】

【化86】

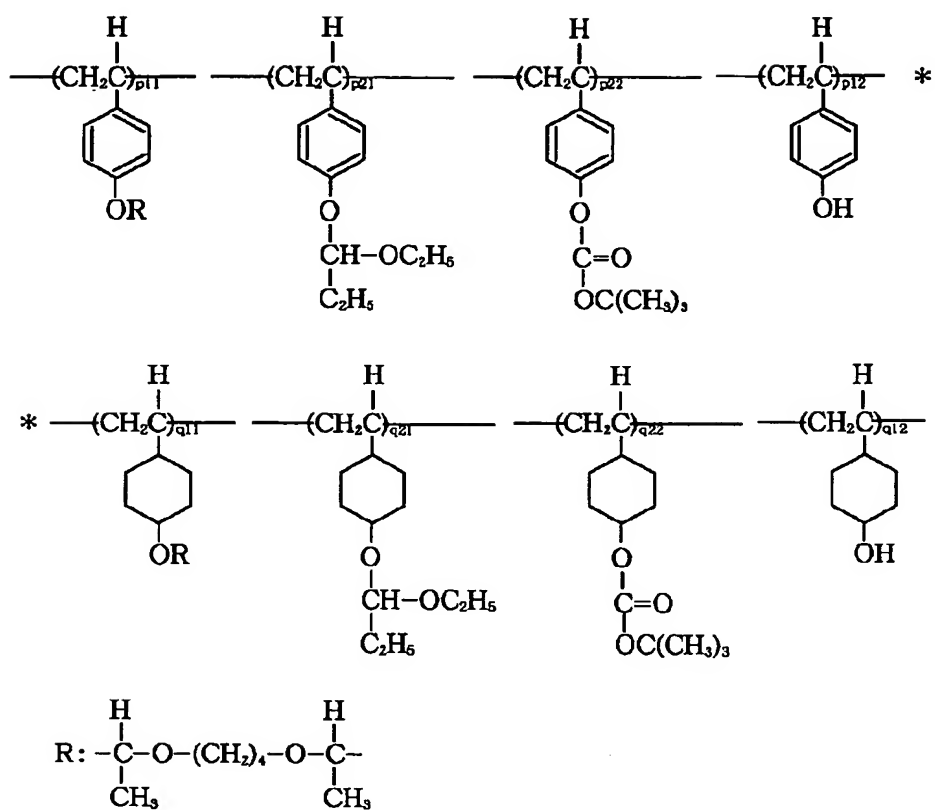
Polym.9

【0271】

【化87】

141

142

Polym.10

【0272】

【化88】

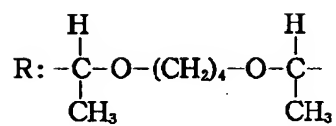
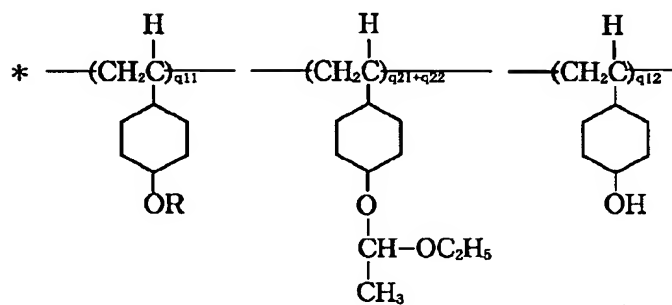
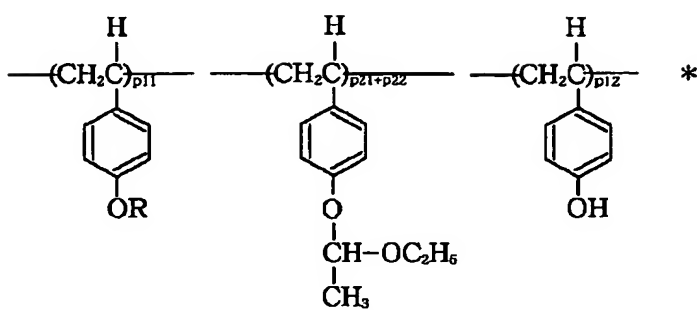
30

40

50

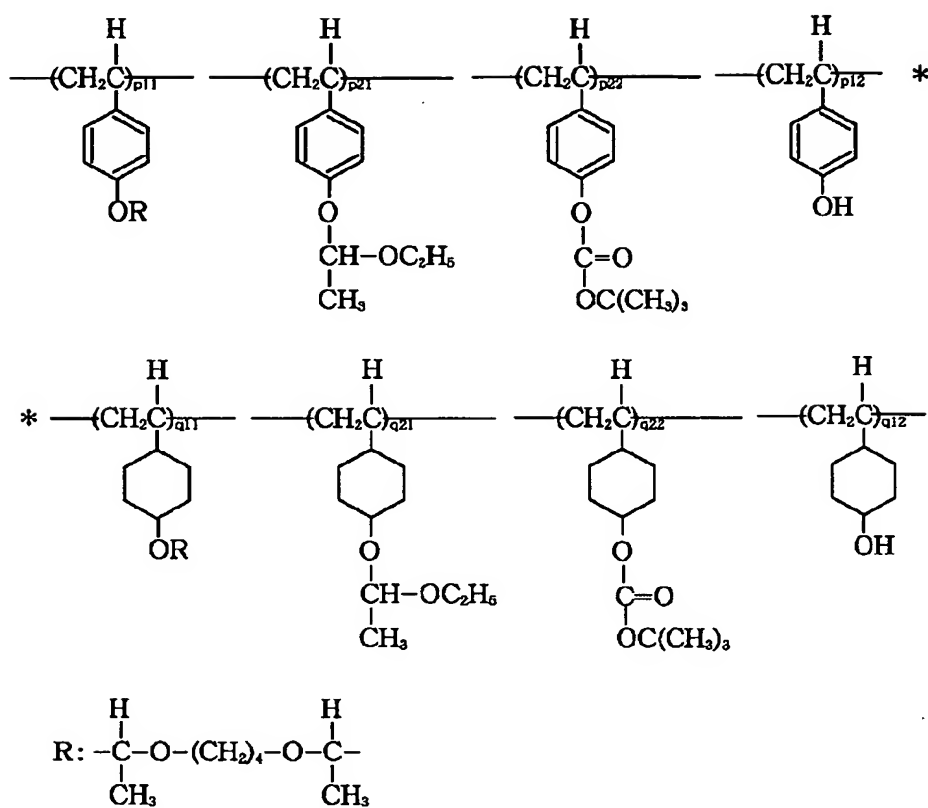
143

144

Polym.11

【0273】

【化89】

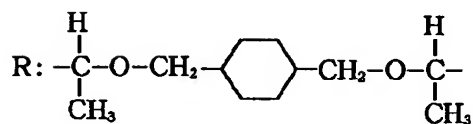
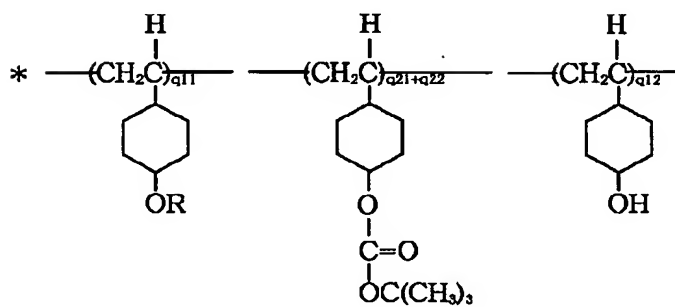
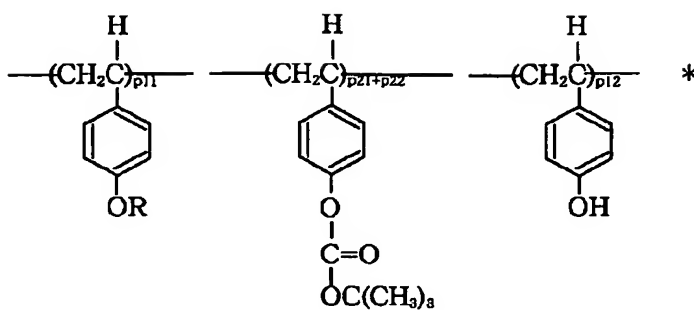
Polym.12

【0274】

【化90】

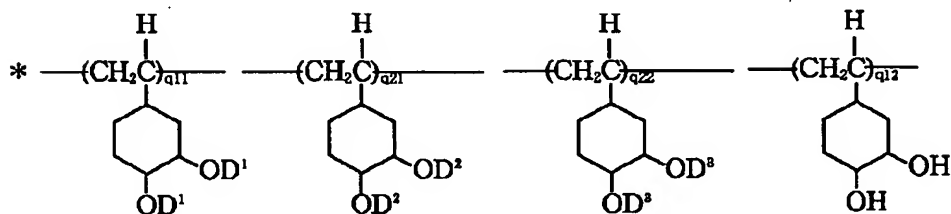
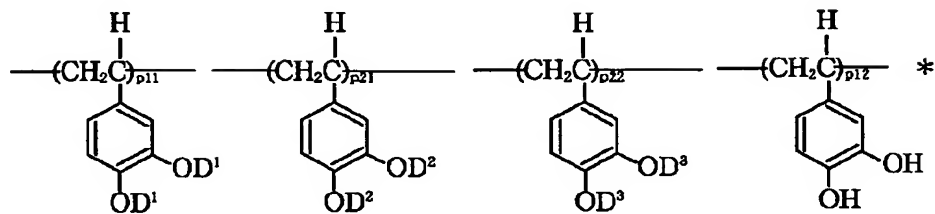
147

148

Polym.13

【0275】

【化91】

Polym.14

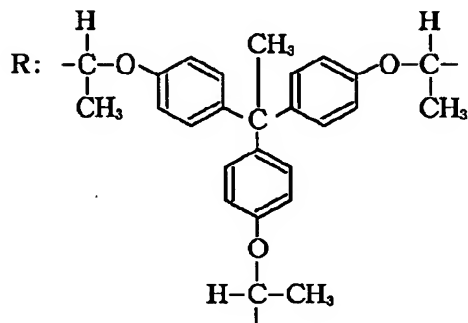
【0276】

【化92】

$D^1 = H$ 又は (R)

$D^2 = H$ 又は $-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{OC}_2\text{H}_5$

$D^3 = H$ or $-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

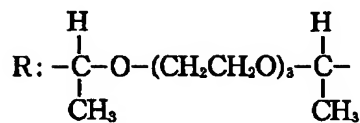
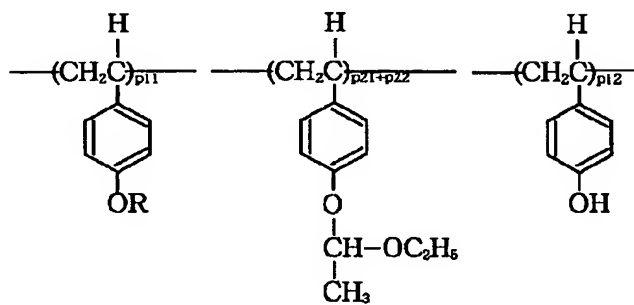


(但し、 D^1 の少なくとも1個は R 、 D^2 の少なくとも1個は $-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 D^3 の少なくとも1個は $-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ である。)

【0277】

Polym.15

【化93】

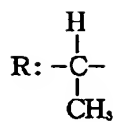
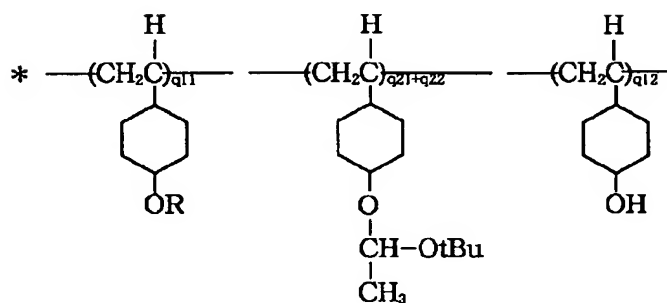
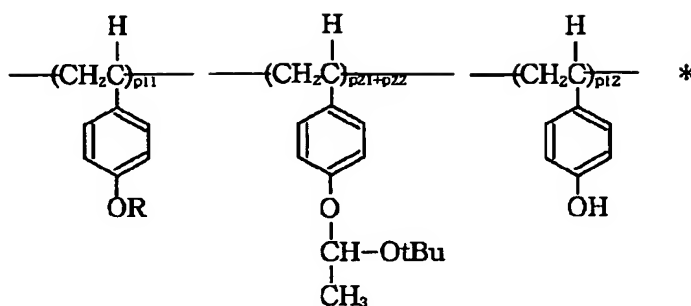


【0278】

【化94】

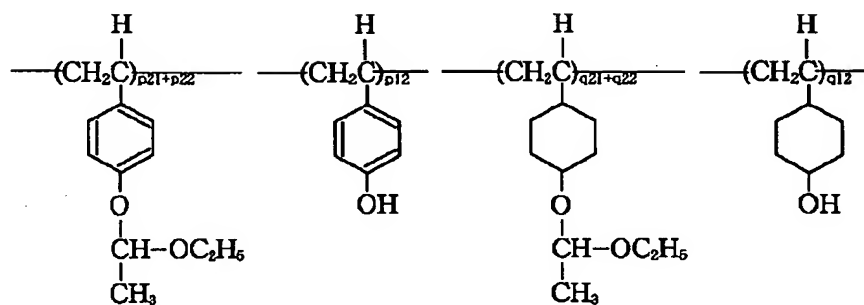
151

152

Polym.16

【0279】

【化95】

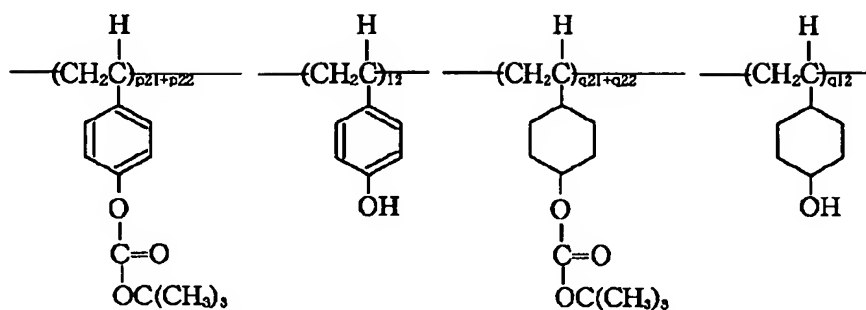
Polym.17

【0280】

40 【化96】

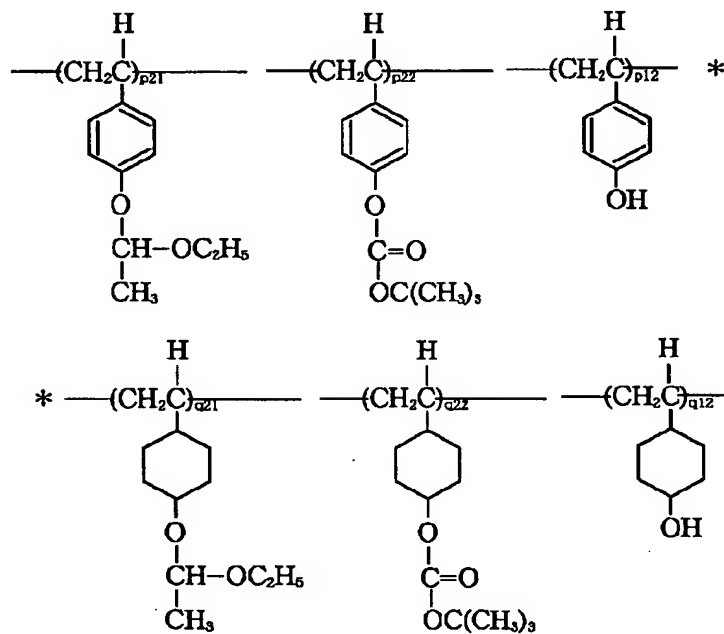
153

154

Polym.18

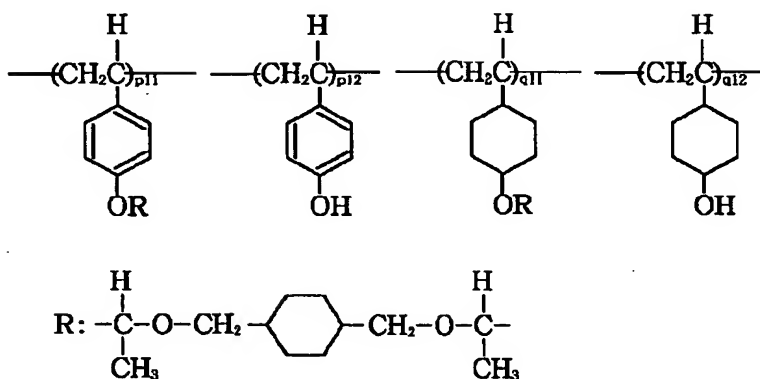
【0281】

【化97】

Polym.19

【0282】

【化98】

Polym.20

【0283】

	合成例	組 成 比 (モル比)								部分水素化ポリヒドロキシシチレン		高分子化合物の Mw
		p11	p21	p22	p12	q11	q21	q22	q12	Mw	水素添加率 (%)	
本発明ポリマー	4 [Polym.1]	2	21		62	1	6		8	11,000	15	22,000
	5 [Polym.2]	2	21	4	58	1	6	4	4	11,000	15	23,000
	6 [Polym.3]	8	19		58	2	6		8	11,000	15	35,000
	7 [Polym.4]	4	6	2.5	59.5	3	4	2.5	18.5	11,000	28	28,000
	8 [Polym.5]	2.5	25		44.5	1.5	10		16.5	11,000	28	23,000
	9 [Polym.6]	4	17		51	3	8		17	11,000	28	28,000
	10 [Polym.7]	6	14		52	4	6		18	11,000	28	35,000
	11 [Polym.8]	4.5	21		59.5	1	6		9	11,000	15	23,000
	12 [Polym.9]	2	21	4	58	0	5	4	6	11,000	15	22,000
	13 [Polym.10]	4	16	3	62	1.5	5	4	4.5	11,000	15	23,000
	14 [Polym.11]	4	24		57	1.5	7		6.5	11,000	15	24,000
	15 [Polym.12]	4	15	3	63	1.5	3	2	8.5	11,000	15	23,000
	16 [Polym.13]	2	4		79	1	4		10	11,000	15	24,000
	17 [Polym.14]	3	14	2	62	1	6	2	10	10,000	19	25,000
比較ポリマー	比較合成例1 [Polym.15]	3	27		70	0	0	0		11,000	0	24,000
	比較合成例2 [Polym.16]	1	32		57	2	5	3		4,500	10	40,000
	[Polym.17]	0	28		57	0	7	8		11,000	15	24,000
	[Polym.18]	0	11		74	0	9	6		11,000	15	24,000
	[Polym.19]	0	19	4	62	0	5	4	6	11,000	15	24,000
	[Polym.20]	11	0		74	4	0	11		11,000	15	24,000

【0284】〔実施例、比較例〕上記合成例で得られた高分子化合物 (Polym. 1~14) をベース樹脂、下記式 (PAG. 1~15) で示される酸発生剤、下記式 (DRR. 1~4) で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式 (ACC. 1, 2) で示される分子内に $\text{C}=\text{COOH}$ で示される基を有する芳香族化合物、下記式 (DYE. 1, 2) で示される紫外線吸収剤から選ば 40 れるレジスト材料用成分を溶剤に溶解し、表2、3に示す組成でレジスト液を調合した。必要に応じて、界面活性剤フロラド「FC-430 (住友3M (株) 製)」0.1部を加え、成膜性を改善した。

【0285】また、比較のため上記示性式 (Polym. 15~20) で示される高分子化合物をベース樹脂として上記と同様にレジスト液を表4に示す組成で調合した。

【0286】これら各組成物を0.1 μm のテフロン製 50 フィルターで濾過することによりレジスト液を調製し

た。これをシリコンウエハー上へスピンコーティングし、0.7 μm に塗布した。次いで、このシリコンウエハーを100℃のホットプレートで90秒間ベークした。

【0287】そして、エキシマレーザーステッパー (ニコン社製、NSR-2005EXNA=0.5) を用いて露光し、110℃で90秒間ベークを施し、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0288】得られたレジストパターンを次のように評価した。

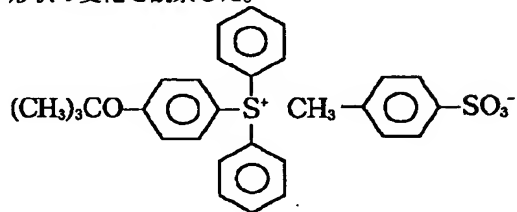
【0289】まず、感度 (Eth) を求めた。次に0.24 μm のラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量 (感度: Eop) として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。同一露光量での露光から加熱処理までの時間経過 (PE

D) を 2 時間とした際の解像度も観察した。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、耐熱性試験として、このレジストパターンを 130℃ で 10 分間ホットプレート上にて加熱し、加熱前後でのパターン形状の変化を観察した。

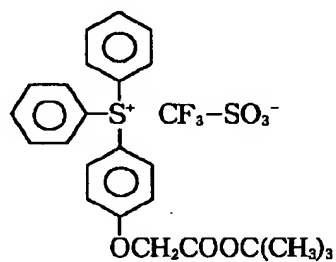
【0290】レジスト組成を表 2～4、実施例の評価結果を表 5 並びに比較例の評価結果を表 6 に示す。

【0291】

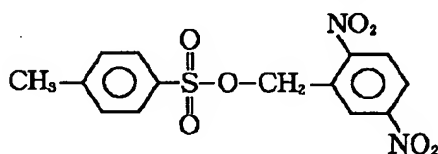
【化 99】



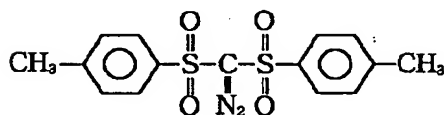
(PAG.1)



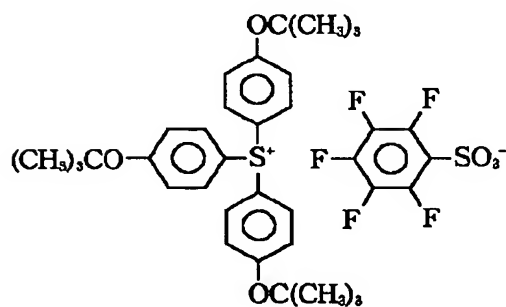
(PAG.2)



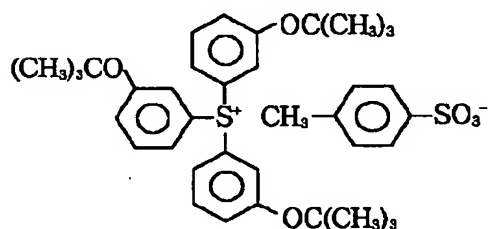
(PAG.3)



(PAG.4)



(PAG.5)



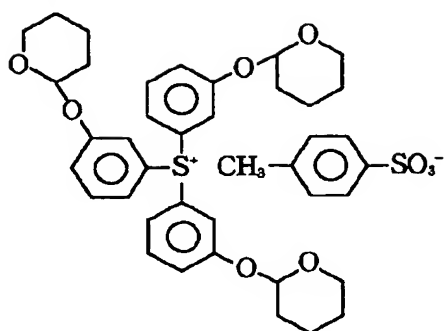
(PAG.6)

(81)

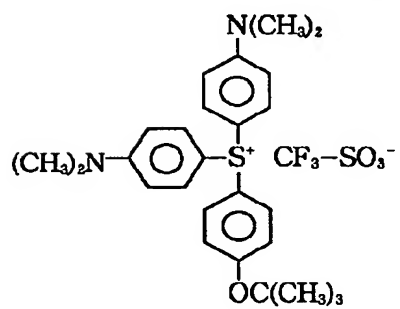
特開平10-268508

159

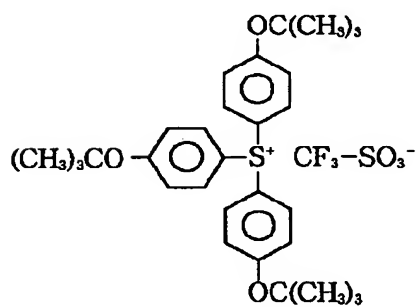
160



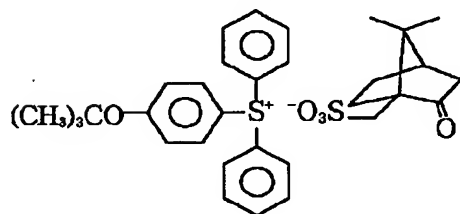
(PAG.7)



(PAG.8)



(PAG.9)



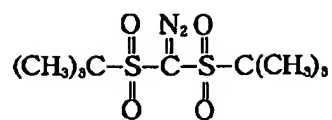
(PAG.10)

【0293】

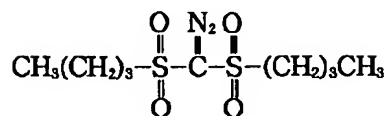
【化101】

161

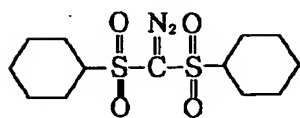
162



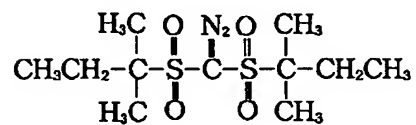
(PAG.11)



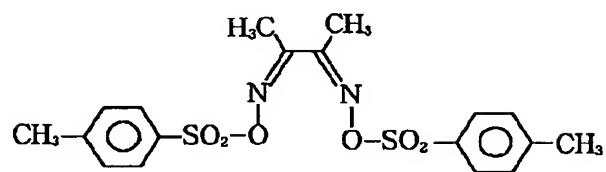
(PAG.12)



(PAG.13)



(PAG.14)



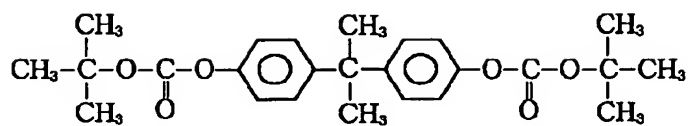
(PAG.15)

【0294】

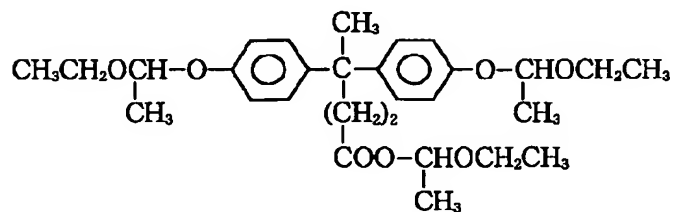
【化102】

163

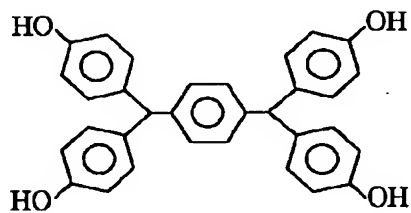
164



(DRR.1)

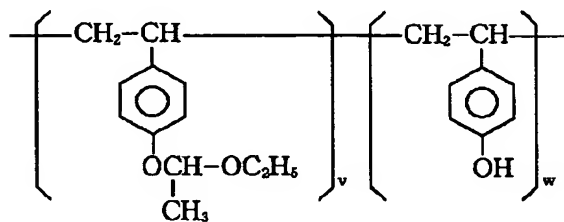


(DRR.2)



(DRR.3)

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%



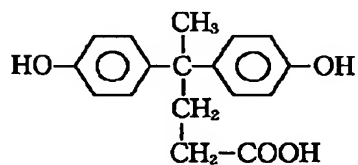
(DRR.4)

 $v/(v+w)=0.09$

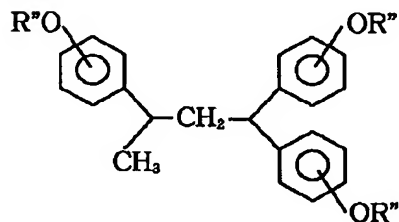
重量平均分子量3,000

【0295】

【化103】



ACC.1



ACC.2

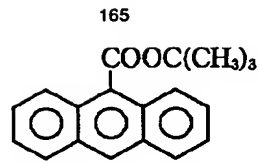
$$\left(\begin{array}{l} \text{R}''=\text{H又は}\text{CH}_2\text{COOH} \\ \frac{[\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{H}]+[\text{CH}_2\text{COOH}]}=0.5 \end{array} \right)$$

【0296】

【化104】

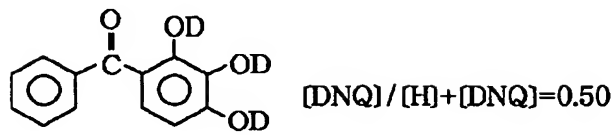
(84)

特開平 10-268508

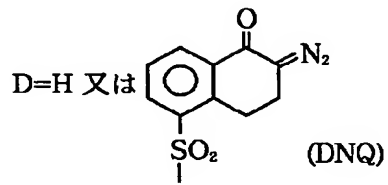


166

DYE.1



DYE.2



【0297】

【表2】

20

30

40

50

実施例	レジスト材料組成物 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
1	Polym.1 (80)	PAG.1 (3)	—	—	—	PGMEA (530)
2	Polym.2 (80)	PAG.2 (3)	—	—	—	PGMEA (530)
3	Polym.3 (80)	PAG.3 (3)	—	—	—	DGLM (300)
4	Polym.4 (80)	PAG.4 (3)	—	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (530)
5	Polym.5 (80)	PAG.5 (3)	—	2-ヒドロキシピリジン (0.11)	—	PGMEA (530)
6	Polym.6 (80)	PAG.6 (3)	DRR.1 (16)	テトラエチレンジアミン (0.09)	—	PGMEA (530)
7	Polym.7 (80)	PAG.1 (3.5) PAG.8 (0.5)	DRR.3 (16)	キノリン (0.06)	—	EIPA (580)
8	Polym.8 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	—	トリエタノールアミン (0.1) ピペリジンエタノール (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
9	Polym.9 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	—	トリエタノールアミン (0.1) ピペリジンエタノール (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
10	Polym.10 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	—	トリエタノールアミン (0.1) 1,8-ジアザビスクロウンデセン (0.06)	ACC.1 (0.5)	PGMEA (530)
11	Polym.11 (80)	PAG.9 (2) PAG.7 (1)	DRR.2 (8)	N-メチルピロリドン (0.1)	—	EL/BA (510)
12	Polym.12 (80)	PAG.9 (2) PAG.10 (1)	DRR.4 (8)	N,N-ジメチルアセトアミド (5.0)	—	EL/BA (510)
13	Polym.11 (50) Polym.13 (30)	PAG.1 (4)	—	トリブチルアミン (0.03) N,N-ジメチルアセトアミド (5.0)	—	PGMEA (530)

【0298】

【表3】

実施例	レジスト材料組成物 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
14	Polym.11 (40) Polym.14 (40)	PAG.1 (4)	DRR.2 (4)	2-ヒドロキシピリジン (0.11)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
15	Polym.10 (35) Polym.19 (45)	PAG.9 (4)	-	トリエタノールアミン (0.1)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
16	Polym.8 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	トリエタノールアミン (0.05)	DYE.1 (1.2)	PGMEA/EL (530)
17	Polym.10 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
18	Polym.11 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	TMEEA (0.05)	DYE.1 (1.2) ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
19	Polym.12 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4) ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
20	Polym.1 (80)	PAG.1 (2)	DRR.1 (4) DRR.3 (4)	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA/EP (530)
21	Polym.1 (80)	PAG.1 (2)	DRR.2 (4) DRR.4 (4)	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA/CH (530)
22	Polym.2 (80)	PAG.1 (2)	-	TMEEA (0.05)	-	PGMEA (530)
23	Polym.1 (80)	PAG.13 (3)	-	N,N-ジメチルアセトアミド (5.0)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
24	Polym.2 (80)	PAG.14 (3)	-	TMEEA (0.1)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
25	Polym.1 (80)	PAG.1 (1) PAG.15 (2)	-	トリエタノールアミン (0.1)	-	PGME (530)

【0299】

【表4】

比較例	レジスト材料組成物 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
1	Polym.15 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)
2	Polym.16 (80)	フェニルクミルジスルホン (1)	-	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (0.2)	-	1-エトキシ-2-プロピルアセテート
3	Polym.17 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)
4	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)
5	Polym.19 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)
6	Polym.20 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)

EL/BA：乳酸エチル（85重量%）と酢酸ブチル（15重量%）の混合溶液

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGMEA/EP：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（90重量%）とピルビン酸エチル（10重量%）の混合溶液

PGMEA/CH：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（90重量%）とシクロヘキサノン（10重量%）の混合溶液

PGMEA/EL：プロピレングリコールモノメチルエ

ーテルアセテート（70重量%）と乳酸エチル（30重量%）の混合溶液

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

TMEEA：トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン

TMMEA：トリス〔（2-メトキシメトキシ）エチル〕アミン

TMEMEA：トリス〔2-〔（2-メトキシエトキシ）メトキシ〕エチル〕アミン

【0300】

【表5】

実施例	感度： E _{op} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)		即時/PED2時間 のプロファイル	耐熱性
		即時	PED2時間		
1	6.0	0.20	0.20	矩形	○
2	7.0	0.20	0.20	矩形	○
3	8.0	0.20	0.20	矩形	○
4	30.0	0.18	0.18	矩形	○
5	35.0	0.18	0.18	矩形	○
6	25.0	0.18	0.18	矩形	○
7	18.0	0.18	0.18	矩形	○
8	31.0	0.18	0.18	矩形	○
9	30.0	0.20	0.20	矩形	○
10	30.0	0.18	0.18	矩形	○
11	26.0	0.18	0.18	矩形	○
12	20.0	0.18	0.18	矩形	○
13	24.0	0.18	0.18	矩形	○
14	25.0	0.18	0.18	矩形	○
15	22.0	0.18	0.18	矩形	○
16	23.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
17	24.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
18	23.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
19	24.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
20	19.0	0.18	0.18	矩形	○
21	20.0	0.18	0.18	矩形	○
22	20.0	0.18	0.18	矩形	○
23	22.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
24	22.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
25	23.0	0.20	0.20	矩形	○

耐熱性 ○：加熱前後のパターン形状の変化なし

【0301】

【表6】

比較例	感度: Eop (mJ/cm ²)	解像度 (μm)		即時/PED2時間 のプロファイル	耐熱性
		即時	PED2時間		
1	20.0	0.22	0.20	矩形/ 逆テーパ	×
2	50.0	0.35	0.35	矩形	×
3	22.0	0.22	解像せず	矩形/ 解像せず	×
4	21.0	0.22	0.28	矩形/ T-トップ	×
5	17.0	0.24	0.22	矩形/ 逆テーパ	○
6	10.0	0.22	0.20	矩形/ 逆テーパ	○

耐熱性 ○: 加熱前後のパターン形状の変化なし
 ×: 加熱後、熱垂れのためパターン劣化

【0302】次に、上記実施例14、16、18、20のレジスト組成物に、アセチレンアルコール誘導体として下記構造式のサーフィノールE1004（日信化学工業（株）製）を全体の0.05重量%となるように添加したレジスト組成物につき、パーティクル（異物）の増加に関する保存安定性を観察した。結果を下記表7に示す。この際、液中パーティクルカウンターとしてKL-20A（リオン（株）製）を使用し、40℃保存による加速試験での0.3 μm以上のパーティクルサイズについてモニターした。

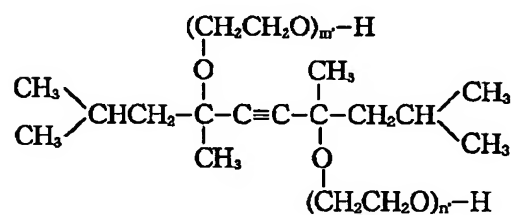
【0304】

【表7】

【0303】

【化105】

サーフィノールE1004



$$m' + n' = 3.5$$

		濾過直後 (個/ml)	無添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)	添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)
実施例	14	4	31	8
	16	3	25	7
	18	3	30	1
	20	5	37	12

フロントページの続き

(72)発明者 名倉 茂広
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内